

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

强亮生　徐崇泉　主编

工科大学化学

（第二版）



高等教育出版社

普通高等教育"十一五"国家级规划教材

工科大学化学

（第二版）

强亮生　徐崇泉　主编

高等教育出版社

内容提要

本书是在2003年《工科大学化学》(第一版)的基础上修订而成的。保持了第一版的内容框架和编写风格,参照了2005年和2007年非化学化工类专业化学基础课程教学指导分委员会制订的《普通化学教学基本要求》,融入了近年来精品课程建设的研究成果。

全书仍以化学热力学基础和物质结构基础为主线,并贯穿始终。共分12章,内容包括基础(化学反应热、化学反应进行的方向和限度、化学反应速率、溶液及溶液中的离子平衡、氧化还原反应与电化学、原子结构与周期系、分子结构与晶体结构、表面化学)和应用(化学与材料、化学与能源、化学与环保、化学与生命)两大部分。

本书可作为高等工科院校非化工类各专业的化学教材,也可作为其他类型高等学校的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

工科大学化学/强亮生,徐崇泉主编.—2版.—北京:
高等教育出版社,2009.4
ISBN 978-7-04-026281-0

Ⅰ.工… Ⅱ.①强…②徐… Ⅲ.化学-高等学校-教材 Ⅳ.O6

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第026933号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社　　址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100120	网　　址	http://www.hep.edu.cn
总　　机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
		网上订购	http://www.landraco.com
经　　销	蓝色畅想图书发行有限公司		http://www.landraco.com.cn
印　　刷	化学工业出版社印刷厂	畅想教育	http://www.widedu.com
开　　本	787×960　1/16	版　　次	2003年6月第1版
印　　张	25.25		2009年4月第2版
字　　数	470 000	印　　次	2009年4月第1次印刷
插　　页	1	定　　价	27.80元

物料号　26281—00

第二版前言

随着科学的发展和人类的进步，化学已深入到多数学科的各个层次。目前工科院校的非化类专业开设工科大学化学（普通化学）非但成为共识，而且大都是理论课与实验课并行，课程建设和教学水平评估正在进行。哈尔滨工业大学的大学化学（普通化学）课程有着悠久的历史和优良的传统，在各个不同的历史时期都进行了实实在在的研究和建设，并得到教育部相关部门的重视和支持。本课程2004年被评为国家级精品课程后，为了配合教育部实施的教育质量工程，本着“取长补短，不断完善”的课程建设原则，大学化学课程组对本课程进行了全方位的研究和建设。考虑到教材是教学的依据，对保证教学质量、发挥精品课程的辐射作用和示范作用至关重要，大学化学课程组将教材建设作为课程建设的重中之重进行了深入的研究。

《工科大学化学》自2003年作为普通高等教育“十五”国家级规划教材由高等教育出版社出版以来，国内有多所高校将其用作教材，在大学化学教学中取得了较好的使用效果。为使本书得到更大的推广，进一步发挥国家精品课程的辐射作用，在教育部和高等教育出版社的支持下，本书又被列为普通高等教育“十一五”国家级规划教材进行了修订再版。本次修订是在“保留原教材的基本体系和主要特点，广泛征求兄弟院校使用意见进行修改”的思想指导下完成的，主要工作是：

1. 参考了2005年、2007年教育部非化学化工类专业化学基础课程教学指导分委员会制订的《普通化学教学基本要求》，融入了哈尔滨工业大学大学化学国家精品课程建设的研究成果。

2. 按有关国家标准和规范统一了单位、符号和表述方式，并对全书的层次和文字进行了修正，使本书的逻辑关系更加明晰、合理，表述更加通顺，增强了可读性。

3. 对书中习题进行了增删，使习题既减少了没有必要的重复，又基本覆盖各章节的主要知识点，还能与生产生活实际相联系。

4. 结合例题和习题的要求，补充了部分在一般化学类教材中难以查到的特

殊化合物的热力学和电化学数据，方便了教学。

本次修订，强亮生编写第1、2、3、4、8、9章及前言、目录和附录，徐崇泉编写绪论和第5、6、7章，周保学、强亮生编写第10、11、12章。全书由强亮生、徐崇泉主编，强亮生统稿。

在修订过程中高等教育出版社张小强、张月娥、朱仁等提出了许多宝贵的修改意见，哈尔滨工业大学化学课程组全体同志给予了热情的支持和帮助，在此一并表示感谢。

本书可按30～60学时组织教学。一般1～7章为必讲部分，8～12章为选讲部分。各章都包括基本内容和拓展内容，各校可根据近期(2007年)教育部化学化工类专业化学基础课程教学指导分委员会制订的《普通化学教学基本要求》，结合本校的实际情况选择所讲内容，安排自学内容。

尽管作者在修订过程中力求完美，但限于水平，仍难免有不足和疏漏，恳请广大师生和其他读者多提宝贵意见。

编　者

2009年1月

第一版前言

工科大学化学(普通化学)作为高等工科院校非化工类专业的必修基础课，曾在培养高素质科技人才的过程中起到了积极的作用，但在很长一段时间却围绕要与不要的问题争论不休，可谓之几上几下，饱经沧桑。然而走了一段弯路后，广大教育工作者和学生已逐渐认识到：工科大学化学简明地介绍了化学学科的一般原理，是培养全面发展的高素质工程技术人员知识结构和能力的重要组成部分，在化学和工程之间起着桥梁作用。非但如此，随着社会的化学化和化学的社会化广泛深入的发展，化学知识已成为人类赖以生存和发展进步的必备知识。为此，目前多数工科院校(尤其是重点工科院校)不但各理工科专业开设工科大学化学课，而且各文、管类专业也在开设不同类型的化学课。所以，现在值得讨论的已不再是“上不上”的问题，而是“怎么上”的问题。

“九五”期间，教育部组织了“工科普通化学面向21世纪教学内容和课程体系改革的研究与实践”等教研立项，研究和初步实践表明：虽然工科普通化学课程仍定位为基础课，但在教学体系上必须突出灵活性，在教学内容上必须突出应用性，在教学方法上必须突出多样性。改革后给出的不再是从前的教学大纲，而是“基本框架”，给各校以充分的“改革”余地。

在目前教学总学时大幅度减少的情况下，靠增加课时来保证工科大学化学的教学效果已不现实，而要在相关课程上做文章，即进行相关课程的联合改革。在此种思想的指导下，哈尔滨工业大学化学教研室于1998年参照《普通化学基本框架》制订了针对不同专业的四套教学大纲(包括实验总学时分别为76学时、64学时、54学时、38学时)，与大学物理和物理化学等课程的相关内容整合优化，并进行了初步实践，在初步实践的基础上编写了这本《工科大学化学》教材。本教材已在哈尔滨工业大学试用四次，收到了较好的教学效果，经过进一步的修改完善，于2002年被列入普通高等教育“十五”国家级规划教材。本教材在保证一般工科大学化学基本体系、基础知识、主要内容的前提下突出了以下几点：

1. 应用性。每章都有基础知识具体应用的实例。

2. 启发性。在重要问题引出时，简述了化学科学史和重要历史事件，主要

章节配有一定趣味性的演示实验。

3. 通用性。在保证化学热力学、化学动力学和物质结构等基础知识的同时,安排了表面化学、化学与材料、化学与能源、化学与环保、化学与生命等全社会普遍关注和多数新版同类教材注重体现的热点内容。

4. 新颖性。结合典型范例讲述基本内容,并贯穿始终;书后习题力求减少传统的简单问答和为计算而计算的题型,增加了联系实际诱导学生积极思考的习题。

5. 先进性。各章节中都讲述了相关内容的新进展,并一定程度地融入了诸多应用化学知识取得的最新研究成果。

6. 连贯性。注重每个章节相关部分的衔接和必要的过渡,力求"来龙明,去脉清"。

本书由徐崇泉编写绪论及第一、二、三、五、六、七章,强亮生编写第四、八、九章,周保学编写第十、十一、十二章。全书由徐崇泉、强亮生主编,强亮生统稿。

本书可作为高等工科院校非化工类各专业本科学生的教材,亦可供广大普化教师和其他相关教师教学时参考。

本书的编写参考了许多国内外教材和文献(列于书后),在此谨向各位作者表示深深的谢意。

本书的编写得到了高等教育出版社朱仁编审和刘啸天副编审的指导和关心,也得到了哈尔滨工业大学教务处、理学院、应用化学系领导和化学教研室周定、陈庆琰、蒋宏第、顾大明、郝素娥、唐冬雁、杨春晖、赵九蓬、李文旭、刘志刚等同志的帮助和支持。在校内试用期间,很多学生对教材内容的安排和一些笔误提出了宝贵意见,在此一并表示感谢。天津大学化学系杨宏秀教授审阅了全书,并进行了逐字逐句的修改,同时提出了诸多很有价值的修改意见;高等教育出版社杨树东责任编辑对本书进行了精心加工,纠正书中的诸多不足,在此编者表示深深的敬意和衷心的感谢。

本书虽作为校内教材多次修改,但限于编者水平,书中仍难免有不当之处,恳请读者提出宝贵意见。

编　者

2003年1月

目　录

绪 论

0.1 化学的研究对象及研究的主要内容

0.1.1 化学的研究对象

化学是研究化学反应(变化)的学科。研究化学反应,必须在原子、分子水平上研究参与反应的物质的组成、结构、性能、变化规律以及变化过程中的能量关系等。

[演示实验] 超级吸水剂吸水实验

实验结果表明,人工合成的吸水剂能吸附大量的水。这种吸水剂是由玉米淀粉经过适当化学反应合成的,用聚甲基丙烯酸、聚乙烯醇等原料也可以合成出超级吸水剂。吸水剂之所以能吸附大量的水,是由超级吸水剂的组成结构决定的,而组成结构和性能的关系正是化学研究的对象。有关超级吸水剂的详细情况将在化学与材料一章中介绍。

研究化学反应,必须了解化学反应的方向与限度,反应进行的快慢及其原因等。例如,汽车尾气中 NO 的治理问题。NO 是汽车尾气的主要污染物之一,是内燃机工作时,由空气中的 N_2 和 O_2 反应生成的。治理的方法之一就是使 NO 变成无害的物质。NO 变成什么物质才是无害的呢? 当然是变成 O_2 和 N_2(相当于回归大自然)。那么 $2NO \longrightarrow N_2+O_2$ 这一化学反应能否自发进行呢? 要研究这一反应能否自发进行,就需要化学中的重要理论——化学热力学的知识。通过化学热力学的理论分析可知,该反应不但可以自发进行,而且可以进行得很完全(学完这一部分知识以后就可以判断了)。而实际上并没有看到这一反应进行(如能很快进行就不用治理了),这又是为什么呢?

这是因为化学反应速率太慢。有关化学反应速率问题是化学的另一重要理论——化学动力学的研究内容。化学动力学研究表明,反应速率太慢是因为活化能太高。那么如何提高上述反应的速率呢? 一是升温,二是加催化剂。采用升温的方法,既不方便,又对反应不利(学完后就可知道原因)。因此最好是采用

催化剂。而选用催化剂时，就要了解为什么该反应的活化能高，采用什么催化剂能降低该反应的活化能。要解决这一问题则需要用到有关物质结构的知识，了解 NO、O_2、N_2 等分子的结构特点。

上例表明，解决一个具体的实际问题(化学反应)需要多种化学知识。上面提到的重要理论：化学热力学、化学动力学和物质结构是化学学科的理论核心。此外，化学还包括应用化学部分和实验化学部分等。

0.1.2 化学研究的主要内容

(1) 基础理论部分 主要包括化学热力学、化学动力学和物质结构等。

(2) 应用部分 主要包括元素、化合物，以及化学与能源、材料、生命、环境和信息等。

(3) 实验部分 主要包括验证、合成、分析检测以及设计的实施(属于分子工程学的一部分)等。

实际上，这三部分内容不是孤立的。在讲化学基本原理时要结合具体事例，在讲应用化学时也要用理论来进行分析，在进行化学实验时更离不开理论指导和应用化学的知识。

工科大学化学作为工科院校的公共基础课，对各专业学生有着共同的基本内容和要求，上面提到的三部分内容都要学习。但由于专业不同，对化学的要求和学时数也都不尽相同，因此学习的内容也有所差别。这主要体现在基础理论的深度不同，实验的数目以及应用领域的不同。

0.2 化学与社会进步和现代高科技的发展

化学作为一门重要的基础学科，与人类的现代文明有着十分密切的关系。化学过去在改变人类的物质文明和精神文明的面貌中曾起过重要的、不可替代的作用，在今后迎接新世纪的机遇和挑战中也将会起到更加重要的作用。化学既是关于自然的科学，又是关于人的科学，它的各个研究领域无不直接或间接地关系到人类的发展问题。化学与社会进步以及现代科技发展密不可分。

0.2.1 化学与生活

1. 化学与“衣”

谈起衣着，可以说大都是由高分子材料做成的。从原始社会起，人类就开始利用动植物纤维解决穿衣问题。无论是由棉麻织成的布，还是由丝织成的绸，或是由羊毛织成的呢绒，都是由棉纤维、丝纤维、羊毛纤维组成的，它们都是天然高分子材料。20 世纪 30 年代以后，人们的衣着发生了质的变化。人工合成的高

分子材料开始大量替代棉、麻、丝、毛纺织品，用腈纶纺成的人造毛线的产量甚至超过了纯羊毛毛线的产量。涤纶、尼龙、腈纶等都是合成纤维，它们都是以石油、天然气和煤等矿物为原料，利用人工方法合成的高分子材料。现在各种合成纤维的制品琳琅满目，由聚丙烯腈制成的人造羊毛和喷镀铝钛金属反射膜制成的絮片(俗称"太空棉")，具有高于鸭绒的保暖性。就是一直作为主要布料的棉布在使用之前，也要进行化学整理，使其具有好的手感和更高的弹性。

这里需要说明的是，若在穿着方面不够注意，缺乏必要的化学知识，化学也会带来危害。例如，现在人们生活水平提高了，穿高级毛料服装的多了。由于高级毛料服装一般都有衬里，而毛料和衬里质地不同，当用水洗时，由于缩水性不同而易出现皱纹，且不易熨烫平整，因此现在多采用干洗。但有些干洗的衣物不宜马上就穿。这是为什么呢？原因是有些干洗店在干洗时都要用一种化学品作为活性溶剂。经研究表明，该化学品对人类的神经系统有害。人如果长期接触该化学品，还可能会患肾癌。在干洗时，该化学品被衣物吸附，衣物干燥时又从衣物内释放到空气中，从而影响人的健康。因此刚从洗衣店取回的干洗衣服一般不要马上穿，应摆放在阴凉通风处，让衣物中的有害化学品充分释放后再穿。也不要将刚取回的衣物放入衣柜里，那将会使衣柜充满高浓度的有害化学品。另外，放置的干洗衣物应离儿童远一些，因为儿童对有害化学品更为敏感。

2. 化学与"食"

人类的食物(如粮、肉、蛋、鱼、奶以及各种蔬菜等)都含有大量的有机聚合物。要想粮食丰收，当然也离不开化肥和农药。如今的人造蛋白以及合成的食用奶油等，是以小分子单体经聚合而得到的人工合成高分子食物。21 世纪，人造食品将会有很大发展。

健康的饮食需要化学知识。例如，有人说吃刚下的生鸡蛋可以补身体。而事实又是怎样呢？鸡蛋中主要含蛋清蛋白，其分子是螺旋状紧密结构，因此吃刚下的生鸡蛋不易消化。另外生鸡蛋中还有一些细菌，吃了可能使人生病。而把蛋煮熟，既发生了蛋白质的变性，使其结构变得松软，易于人体吸收，又消灭了细菌，这样才能在胃酸和酶的作用下被人体消化吸收，达到补身健体的目的。

科学的烹调同样需要化学知识。很多人在炒菜时图省事，炒完第一个菜后不刷锅就做下一个菜。这种做法是不可取的。因为炒菜后残留在锅底上的黄褐色或黑褐色黏稠物，不仅使下道菜有煳味，而且对人体健康也存在潜在的危害。研究表明，脂肪、蛋白质和含碳化合物等在加热到较高温度时，会生成一种强致癌物质——苯并芘。其生成的最低温度为 350～400 ℃，且温度越高生成的量越大。据测定，一般在炒菜时锅底温度均在 400 ℃以上，因此炒菜时锅底上的残留物很容易转化为苯并芘。如果不刷锅继续做下道菜，会使苯并芘的含量更高，人吃了以后，通过消化系统进入血液，引起细胞核的脱氧核糖核酸的分子结构发生

变异，从而导致癌症。

又比如，人在劳累后应吃些什么？许多人在紧张劳动或剧烈运动以后，会感到浑身的肌肉和关节酸痛，精神疲惫。为了尽快地解除疲劳，人们常常吃些鱼、肉和蛋类，以为这样可以补充营养，恢复体力。其实，此时吃这些东西并不能帮助解除疲劳。因为正常人的血液是呈弱碱性的，人在劳动或剧烈运动后感到肌肉和关节酸痛，其原因之一是体内的脂肪、蛋白质和糖大量分解，在分解过程中产生乳酸、磷酸等酸性物质，积聚在人体的肌肉内。这些酸性物质刺激人体器官，使人感到肌肉、关节酸痛和疲劳。此时如单纯食用可产生酸性物质的肉蛋类，会使血液更加酸性化，反而不利于疲劳的解除。所以人在这时应多食用些碱性食物，如新鲜蔬菜、水果和豆制品等，以保持体内酸碱的基本平衡，维持人体健康。

3. 化学与“住”

在近代的建筑中，从建筑材料到室内外的装饰材料（如塑料壁纸、地板、家具以及各种化学涂料等）都离不开化学，而建材不合理使用带来的危害更是屡见不鲜。就是居室的布置也有许多化学问题。以居室养花为例，从植物学和化学的角度来看，花卉植物多在白天进行光合作用，吸入 CO_2 放出 O_2；而在夜间则同人一样吸入 O_2 呼出 CO_2。因此室内如果花草摆放过多，夜间室内 O_2 就会减少，CO_2 则会增加，影响人体夜间的氧碳交换。但有些花卉，如仙人掌科植物（仙人球、昙花等）、各种兰花、水仙等，则是夜间吸入 CO_2 放出 O_2，有利于保持室内空气的氧、碳平衡，有益于人体健康，室内应摆放这些花卉。另外，有些花卉含有化学毒素，如夹竹桃、郁金香、玉丁香、茉莉、含羞草等，或花、或茎、或叶含有一定毒素，不宜摆放在室内。

4. 化学与“行”

目前，飞机、火车、轮船和汽车是重要的交通运输工具，这些交通运输工具的制造离不开各种化学材料；在交通运输工具能源的合理使用上（如提高燃料的燃烧效率，减少环境污染以及寻找新能源等）也离不开化学。

0.2.2 化学与材料

材料是人类生产和生活水平提高的物质基础，是人类进步的里程碑。一种新材料的问世，往往带来科技的飞速发展，具有划时代的意义。而新材料的制备离不开化学知识，新材料的选用也离不开化学知识，化学是材料科学发展的基础。例如，由于高纯硅、锗等半导体材料的出现，产生了晶体管、集成电路、大规模集成电路以及超大规模集成电路等，从而带来了计算机的革命。今天电脑不仅广泛应用于各种行业，也深入了家庭。网上通信的实现带来了信息传播的革命。

超导现象在 20 世纪初就已经发现，但由于使用温度太低，一直没有实用价

值。自从 20 世纪 80 年代 Y-Ba-Cu-O 体系出现以后，带来了高温超导热，并已开始实用，这也将带来一场革命。如将超导体用于长距离输电，节省的电能将是非常可观的。因为现在发电厂输送电能时，由于电流克服电阻要白白损失掉总电能的15%。现在大规模集成电路的芯片面积 2/3 为配线占有，随着微细化技术的发展，配线电阻将进一步提高，这将严重影响计算机的小型化和高速化。而用超导导线，配线电阻为 0，可望实现"一片一机"的理想。

20 世纪 90 年代，发现了 C_{60}。这一发现被称为化学领域的重大突破，开辟了 C 化学的新的里程碑。C_{60} 有多个双键，可以形成更多的化合物。仅 $C_{60}H_m$（C_{60} 的氢化物）即可有 10^{16} 种。C_{60} 分子的直径是 1 nm，球中心有 0.36 nm 的空腔，可以容纳其他原子或离子，又可以形成新的物质。目前 C_{60} 在超导、电化学、非线性光学以及高温润滑等方面已经有所应用。

最后再谈谈纳米材料。纳米材料是由尺寸为纳米级的小晶粒聚集而成的块状或薄膜状的人工固体材料。这是不同于晶态、非晶态的新的结构形态，从而带来许多新的性质。如 Ag 的熔点是 670 ℃，但 Ag 纳米粉的熔点可低于 100 ℃。又如近年来出现的一种新型纳米级多孔碳素材料，其颗粒尺寸为 3～20 nm，孔隙长约 50 nm，比表面积可达 600～1 000 $m^2 \cdot g^{-1}$，是一种具有许多优异性能和广阔应用前景的新兴材料。它可用作催化剂的载体，也是高效高能电池的理想电极材料之一。这种材料还可以用于气体的分离和净化等。

纳米材料的许多新的优异性质，已经引起各国材料学者的普遍关注，它将是 21 世纪材料科学研究的热点之一。

0.2.3 化学与能源

无论是寻找新能源，还是节能都离不开化学。如氢能源是重要的二次能源，解决了氢气的储存问题，就为理想的无污染的氢能源的应用奠定了基础。

储氢合金可以和 H_2 形成金属氢化物，从而固定 H_2，加热后又可以把 H_2 放出来，其储氢的密度可以大于液态氢的密度，$LaNi_5$ 是其典型代表。如以 $kg \cdot m^{-3}$ 来表示储氢量，则液态 H_2：71；$LaNi_5$：104.3；TiFe：102.2。合金的组成和结构是决定其吸氢量的主要因素。

氢作为能源可以发电、供热、提供动力（汽车、飞机、轮船、火车等）。它可以取代现有的几乎所有能源，而且具有这些能源所没有的高效、清洁等优势。

在节能方面，化学也在其中起重要作用。如燃油乳化，煤的合理使用（气化、液化，节煤添加剂）等。

0.2.4 化学与信息

21 世纪是信息时代。前面已经提到一些化学与信息的关系。因为信息离

不开载体和介质，而载体和介质的组成和化学状态对信息有很大影响。通过各种化学合成手段，可以制造出许多性能各异的信息材料，主要包括电子材料和光电子材料。这些材料种类繁多，有金属、非金属，有单质、化合物，而化合物又包含无机、有机、高分子化合物等。它们包括了元素周期表中的大部分元素。如将超导体用于雷达，可以使其灵敏度大大提高，有效作用距离增加 3～4 倍。光导通信使信息通信达到一个新的水平，而光导通信则离不开光导纤维。有些材料在信息技术中的作用是多方面的。比如半导体材料，它既可制成组成大规模集成电路的基本元器件，又在信息发送与接受、信息加工、信息储存和信息显示等技术中起关键作用。

0.2.5 化学与生命

生命过程的基础是化学反应，因此生命科学离不开化学。下面仅以两个简单例子加以说明。动物的血是红色的，因为含有血红素；植物的叶子是绿色的，因为含有叶绿素。而从分子结构来看，两者都有一个卟啉环(卟啉是一种多杂环化合物)，只是中心原子不同。血红素的中心原子是 Fe，叶绿素的中心原子是 Mg。动物缺 Fe 会患贫血病，植物缺 Mg 会患枯黄病。可见一个中心原子的差别，就会带来性质的巨大变化(足见研究组成、性能的重要性)。了解了贫血的原因(指缺铁性贫血)，对贫血者就应该补铁。

最近经常被提到的脑白金(又称松果腺素)，就是化学与生命科学结合的很好例子。1953 年，美国耶鲁大学的科学家勒那用了 4 年的时间，从 25 万头牛的松果腺中提取了 0.3 g 的纯净物质——松果腺素。因为这些物质能褪去青蛙皮肤中的黑色，所以勒那将它命名为“褪黑激素”。勒那当时主要是为了寻找白癜风的病源。但这样提取出来的松果腺素成本太高。1958 年，勒那检测出了“褪黑激素”的化学组成和结构，正式将它命名为 *N*－乙酰－5－甲氧色胺，并进一步设计出它的合成方法，使其生产成本大大降低，现在市售价 2.5 元/2 mg。

0.2.6 化学与环境

化学工业的发展也带来了对环境的污染，现在发展很快的绿色化学就是想从根本上解决这一问题。化学工业虽然带来污染，但治理污染同样离不开化学。

现以人工制冷剂为例来加以说明。20 世纪早期，电冰箱制冷是用 NH_3、SO_2 和 C_3H_8 等。但 NH_3 有毒，SO_2 有毒还有腐蚀性，丙烷易燃烧，因此希望找到一种无毒、无味、无腐蚀性、易液化和价格便宜的制冷剂。为此，人们开始求助于元素周期表。美国工程师小米德莱(Midgley Jr.)，根据周期表合成出了氟利昂类制冷剂，广泛用于制冷设备。后来发现氟利昂能破坏臭氧层。现在已经研制成功的无氟(指不含氟利昂)冰箱和正在努力研究的无氟高效制冷剂等都需要

从了解化学反应本质开始。

再如伦敦烟雾事件。伦敦地处泰晤士河下游的开阔河谷中，是一个工业发达、人口集中的大城市。1952 年 12 月 5 日，从清晨开始，特大的浓雾笼罩了伦敦上空，并持续了 4 天。在这样的气候条件下，从伦敦工业区和住宅中排放出来的燃煤产生的大量烟尘和 SO_2 等污染物，一时扩散不出去，污染物迅速积累，伦敦盆地成了这茫茫雾海的“海底”。伦敦的许多市民，特别是老年人或原来患有慢性心脏病及呼吸系统疾病的人，因呼吸这种污浊空气而中毒。患者咳嗽、喉痛、呕吐，一时伦敦医院住满了中毒的人。尽管进行了输氧抢救，4 天内仍死亡了 4 703 人。这就是著名的“伦敦烟雾事件”。

研究表明，伦敦烟雾事件使人受害的主要原因是烟尘和 SO_2 的协同作用。其中烟尘起主导作用。烟尘中含有的金属铁、锰及其盐的微粒等催化了 SO_2 氧化为 SO_3 的反应，SO_3 再与空气中的水汽作用，形成硫酸雾，其雾滴大小恰好能沉积于肺泡中，有毒污染物由此进入血液，造成人的死亡。1956 年、1957 年和 1962 年在基本相同的气候条件和时间季节又发生过同类事件，死亡两千多人，死亡人数减少的主要原因则是烟尘浓度小。近年来发展起来的绿色化学，将从根本上消除化工生产给环境带来的污染。

从上面的一些例子可以看出，化学确实与社会进步和各个学科领域的发展有着密不可分的关系，与人类生活的关系更是不言而喻。现代化学正成为“一门满足社会需要的中心科学”，它创造着现代物质文明和精神文明，并对人类的发展有着重大的影响。

第一章 化学反应热

1.1 基本概念

1.1.1 系统与环境

研究问题时，为了明确研究目标，总是人为地将一部分物质（或空间）与其余物质（或空间）分开作为研究的对象，被划定的研究对象称为系统；系统之外，与系统密切相关，影响所能及的部分称为环境。系统和环境可以是实际的，也可以是抽象的。如在烧杯中加入稀 H_2SO_4 和 Zn 粒，若把 H_2SO_4 + Zn 粒当成研究对象，则 H_2SO_4 + Zn 粒就是系统，而烧杯等就是环境；若把烧杯和 H_2SO_4 + Zn 粒当成系统，则周围的空气就是环境。

按照系统和环境之间的相互联系，系统可分为：

(1) 孤立系统　系统和环境之间既无物质交换又无能量交换。如将上例中盛有 H_2SO_4 + Zn 粒的烧杯装入一绝热的密闭容器内，则烧杯、H_2SO_4 + Zn 粒和绝热容器所组成的系统就是孤立系统。

(2) 封闭系统　系统与环境之间没有物质交换，只有能量交换。如将上例中盛有 H_2SO_4 + Zn 粒的烧杯放入一个不绝热的密闭容器内，则是封闭系统。

(3) 敞开系统　系统和环境间既有物质交换又有能量交换。如将上例中的 H_2SO_4 + Zn 粒当成系统，则该系统就是敞开系统。但要注意的是，若将化学反应（包括反应物和产物）作为研究对象，那就属于封闭系统了。在研究化学反应时，如不加特殊说明，都是按封闭系统处理。

应当指出，系统和环境的划分是人为的。系统的选择应根据实际情况，以解决问题方便为原则。

1.1.2 状态与状态函数

系统的状态是系统宏观性质（例如温度、压力、体积、能量、密度、组成等）的综合表现，或者说系统宏观性质的总和确定了系统的状态。当这些性质有确定

值时，系统就处于一定的状态；当系统的某一个性质发生变化时，系统的状态也随之改变。系统的状态可通过温度、压力、体积等物理量来描述，这些物理量就称为系统的宏观性质。由于它们是状态的单值函数，故亦称状态函数。上面提到的温度(T)、压力(p)、体积(V)等都是状态函数。状态函数的变化值只决定于系统的始态和终态，与变化的途径无关。如一杯水的始态是 293 K、100 kPa、50 g，其终态是 333 K、100 kPa、50 g，不管采取什么途径，其温度的改变量 ΔT 都是40 K，故温度 T 是状态函数。

1.2 热力学第一定律

在任何过程(当然也包括化学反应过程)中，能量都不会自生自灭，只能从一种形式转化为另一种形式，在转化过程中能量的总值不变，这就是能量守恒定律。将能量守恒定律应用于热力学就是热力学第一定律。在化学热力学中，研究的是宏观静止系统，不考虑系统整体运动的动能和系统在外场(如电磁场、离心力场等)中的势能，只考虑系统的热力学能(亦称内能)。热力学能包括了系统中分子的平动能、转动能、振动能、电子和原子核内的能量，以及系统内部分子与分子间的相互作用的势能等。

假设一封闭系统由始态(热力学能为 U_1)变为终态(热力学能为 U_2)，若在此过程中，系统从环境吸热为 Q，环境对系统做功为 W，则系统的热力学能变化为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \tag{1.1}$$

式(1.1)就是热力学第一定律的数学表达式。它表明变化过程中系统热力学能的增量等于系统所吸收的热加上环境对系统所做的功。这也是能量守恒定律。既然热力学能是系统内部能量的总和，即为系统自身的性质，只与系统的状态有关，因此热力学能是系统的状态函数。

功和热是系统和环境间能量的交换形式，它们都不是状态函数，其数值与途径有关。热力学中规定，系统吸热，Q 为正值；系统放热，Q 为负值。系统对环境做功，W 取负值；环境对系统做功，W 取正值(某些教材规定系统对环境做功为正，环境对系统做功为负，这时第一定律的数学表达式为 $\Delta U = Q - W$)。

热力学中将功分为体积功(膨胀功)和非体积功(有用功)，即 $W = W_{体} + W_{有}$。$W_{有}$ 是除体积功以外的功的统称，如电功、表面功等。热力学系统体积变化时对环境所做的功称为体积功。因为许多化学反应是在敞口容器中进行的，如果外压 p 不变，这时的体积功为 $W_{体} = -p\Delta V$。

上面已经提到，热和功是与途径有关的量，是系统和环境交换能量的两种不

同形式。而化学反应一般都伴有反应热，因此化学反应热的测量和计算对于研究化学反应热的应用和化学反应的方向都是很有用的。

1.3 化学反应的热效应

[演示实验] 安全火柴“自己”燃烧了？

拿一根安全火柴（也就是目前市面上销售的火柴，它可算是第三代火柴），沾上一点浓硫酸，便会自己燃烧起来。这是为什么？

所谓安全火柴是相对第二代非安全火柴而言的。第二代火柴是1816年由法国人德鲁逊发明的。这种火柴头上涂有硫黄，再覆以白磷、铅丹（Pb_3O_4）或二氧化锰（MnO_2）及树胶的混合物。白磷受热后容易熔化，在40 ℃就会起火燃烧。利用摩擦产生的热，使火柴头上易燃的白磷发火燃烧，接着在富氧物质（Pb_3O_4或MnO_2）存在的条件下，使硫也燃烧起来，然后引燃木棒，这就是第二代火柴。

白磷是剧毒物质，人误服0.1～0.2 g就会死亡。用白磷制成的火柴，在较粗糙的物体上一擦就着，虽然使用很方便，但容易引起火灾，很不安全，故称为非安全火柴。

如何能制得安全可靠的火柴呢？化学家们对磷的特性进行了研究。研究发现，将白磷隔绝空气在250～400 ℃加热，它就变成红磷。红磷和白磷是同素异形体，红磷是无定形结构，白磷是四面体结构。结构的不同导致了性质的显著不同。白磷的燃点很低，仅为40 ℃，而红磷要到260 ℃才开始燃烧，也不像白磷那样有剧毒。红磷单靠摩擦是不能起火的，可是当它与氯酸钾混合后，比白磷更容易起火，发生燃烧或爆炸。因此，在实验初期，许多人因在实验中发生事故而身亡。降住这一“强龙”的是瑞典的伦塔斯脱姆。1855年，伦塔斯脱姆运用其独特的思维方式，想出了一个巧妙而简单的方法，解决了上述难题。他把引火剂分成两部分：用可燃物氯酸钾、二氧化锰等及树胶调成浆糊粘在浸过石蜡的小木棒上制成火柴头；把红磷、细沙做成胶黏物涂在火柴盒的侧面做成火柴皮。火柴头只有在火柴盒的侧面上摩擦时才会点着。这种火柴既无毒，又不易引起火灾，因此被称为“安全火柴”，其生产工艺一直沿用到现在。本来是安全火柴为什么也燃烧起来了呢？这是因为火柴里的主要成分是氯酸钾（$KClO_3$），它与浓硫酸反应生成$KHSO_4$和$HClO_3$，$HClO_3$不稳定又分解成O_2和Cl_2等。同时上述反应还放出大量的热，所以火柴自燃，可见安全火柴燃烧是化学反应热在“作怪”。实际上，合理地利用化学反应热可以很好地为人类服务。

化学反应热效应，简称反应热，就是当生成物与反应物温度相同时化学反应过程中放出或吸收的热量。

1.3.1 等容反应热

在等容、不做有用功的条件下，热力学第一定律中 $W_{体}+W_{有}=0$。根据热力学第一定律得：

$$\Delta U = Q_V \tag{1.2}$$

式中 Q_V 就是等容反应热，下脚标字母 V 表示等容过程。式(1.2)表明，等容反应热全部用于改变系统的热力学能。不难看出，Q_V 数值的大小只与始态和终态有关，而与途径无关。

1.3.2 等压反应热

在等压、不做有用功的条件下，系统只做体积功，$W_{体}=-p\Delta V=-p(V_2-V_1)$，故

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

即

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

令

$$H \equiv U + pV \tag{1.3}$$

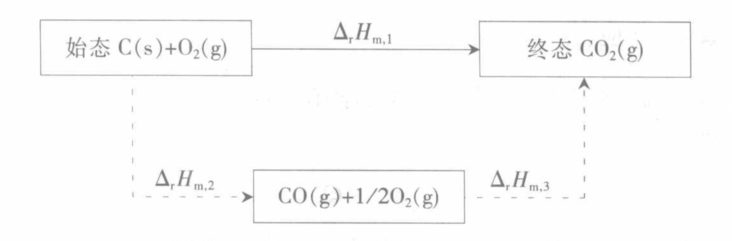
则

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \tag{1.4}$$

式中 Q_p 是等压反应热，H 就是热力学中的焓，式(1.3)即是焓的定义式。H 是状态函数 U、p、V 的组合，所以和 U 一样，H 也是状态函数。在热力学中，热力学能和后面将要提到的熵是最基本的热力学函数。引出焓（和后面要提到的吉布斯函数）是为了讨论问题方便。式(1.4)中 ΔH 是焓的改变量，称为焓变。由式(1.4)还可以看出，等压反应热也与途径无关，在数值上等于焓变。我们遇到的化学反应，大部分是在 101.325 kPa 下于敞口容器中进行的，而且许多反应都伴有明显的体积变化。所以，可认为大部分化学反应是在等压下进行的，其反应热是等压反应热，与焓变数值相同。故通过焓变值 ΔH 即可知道等压反应热的大小，就用 ΔH 表示等压反应热。

由于等容反应热和等压反应热都与途径无关，所以我们可以通过易测的反应热来求算难测的反应热。

例 1.1 在等温($\Delta T=0$)、等压($\Delta p=0$)和不做非体积功($W_{有}=0$)的条件下，碳完全燃烧生成 CO_2 可有两条途径，如下图所示：



因为 ΔH 与途径无关，故有

$$\Delta_r H_{m,1}=\Delta_r H_{m,2}+\Delta_r H_{m,3}$$

符号 $\Delta_r H_m$ 下脚标 r 表示是化学反应，m 表示是 1 mol 反应（1 mol 反应在此可以简单理解为按所给的反应方程式进行的完全反应，以后将要详细说明）。在 100 kPa 和 298.15 K 下，已经测得反应(1)和反应(3)的等压反应热分别是

(1) $C(s)+O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$； $\Delta_r H_{m,1}=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

(3) $CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$； $\Delta_r H_{m,3}=-283.0\ kJ\cdot mol^{-1}$

所以反应(2) $C(s)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$的等压反应热为

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{m,2}&=\Delta_r H_{m,1}-\Delta_r H_{m,3}\\&=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}+283.0\ kJ\cdot mol^{-1}\\&=-110.5\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

实际上，反应(2)的热效应 $\Delta_r H_{m,2}$ 是很难用实验来测定的，因为碳和氧之间进行反应只生成 CO 而无 CO_2 生成几乎是不可能的。

上例表明："一个总反应的 $\Delta_r H_m$ 等于其所有分步反应 $\Delta_r H_{m,i}$ 的总和"（对于等容反应热也有同样结果），这就是 1840 年瑞士化学家赫斯(Hess)在分析许多化学反应热的基础上归纳出的一个规律——赫斯定律。由上面的讨论可以看出，赫斯定律实际上是"热力学能和焓是状态函数"这一结论的体现。利用赫斯定律可由分步反应的 $\Delta_r H_{m,i}$ 求总反应的 $\Delta_r H_m$；当然也可以从已知的 $n-1$ 个反应（n 是总反应和所有分步反应数的总和），求另一个未知的难于测量或不能测量的反应的 $\Delta_r H_m$。

例 1.2 已知下列反应在 600 ℃，100 kPa 时的 $\Delta_r H_m$ 为

(1) $3Fe_2O_3(s)+CO(g) = 2Fe_3O_4(s)+CO_2(g)$； $\Delta_r H_{m,1}=-6.27\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2) $Fe_3O_4(s)+CO(g) = 3FeO(s)+CO_2(g)$； $\Delta_r H_{m,2}=22.57\ kJ\cdot mol^{-1}$

(3) $FeO(s)+CO(g) = Fe(s)+CO_2(g)$； $\Delta_r H_{m,3}=-13.37\ kJ\cdot mol^{-1}$

试求在相同温度下，反应(4) $Fe_2O_3(s)+3CO(g) = 2Fe(s)+3CO_2(g)$的化学反应热 $\Delta_r H_{m,4}=?$

解 从分析四个反应可知，其化学反应热为

$$1\times(1)+2\times(2)+6\times(3)=3\times(4)$$

代入有关数据，可得反应(4)的 $\Delta_r H_{m,4}=-13.78\ kJ\cdot mol^{-1}$。

在进行反应热的计算时，要说明反应温度、压力以及物质的聚集状态等。这是因为化学反应中的能量变化受许多条件（如温度、压力、聚集态、浓度等）的影响，为了比较方便，国际上规定了物质的标准状态。

1.3.3 热力学标准态

所谓标准状态是指在温度 T 和标准压力 $p^{\ominus}$(100 kPa)下该物质的状态，简称标准态。

纯理想气体的标准态是指该气体处于标准压力 $p^{\ominus}$(100 kPa)下的状态。而混合理想气体中任一组分的标准态是指该气体组分的分压力为 $p^{\ominus}$ 时的状态。

纯液体（或纯固体）物质的标准态是指压力为 $p^{\ominus}$ 下的纯液体（纯固体）的状态。

关于溶液中溶质的标准态的选择问题较为复杂，这里选其浓度 $1\ mol\cdot L^{-1}$ 为标准态。

应注意的是，标准态只规定了标准压力 $p^{\ominus}$(100 kPa)，而没有限定温度。因此，处于 $p^{\ominus}$ 下的各种物质，在不同温度下就有不同的热力学数据。但是 IUPAC（国际纯粹与应用化学联合会）推荐选择 298.15 K 作为参考温度。所以通常从手册或专著查到的有关热力学数据一般都是 298.15 K 时的数据（本书后的数据也是如此）。

等压条件下的标准反应热（即反应的标准焓变）既可通过实验测得，也可以利用单质和化合物的标准摩尔生成焓来计算。

1.3.4 单质和化合物的标准摩尔生成焓

标准摩尔生成焓（或简称标准生成焓）是指在一定温度和标准状态下，由最稳定单质生成单位物质的量的纯物质时反应的焓变，以符号 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 表示，常用单位是 $kJ\cdot mol^{-1}$。根据定义，最稳定单质的标准生成焓为零。

如果某种单质有几种不同的同素异形体，当它本身结构改变时，也会产生热效应。例如在标准条件下的石墨和金刚石，石墨是最稳定单质。当石墨转化为 1 mol 金刚石时需要吸收 1.91 kJ 的热量，即

$$C(\text{石墨}) \longrightarrow C(\text{金刚石});\quad \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{金刚石})=1.9\ kJ\cdot mol^{-1}$$

如果是氯化氢(HCl)和硫酸钠(Na_2SO_4)这类电解质，它们在水中将解离成正、负离子，而各种正、负离子在水溶液中都有不同程度的水合，形成水合离子。显然，这些水合离子总是正、负离子同时存在。因此，不可能测定任意单独水合

正离子和水合负离子的焓值。在化学热力学中，对于水合离子规定其浓度(确切地说应为活度，关于活度的概念将在后面介绍)为 1 mol·L^{-1}的条件为标准态，并规定 298.15 K 时，水合 H^+ 离子的标准生成焓值为零。水合离子的标准生成焓用符号 $\Delta_f H_m^\ominus(aq)$表示。

书后的附录 1 中列出了一些单质、化合物及水合离子在 298.15 K 时的标准生成焓的数据。有了标准生成焓就可以计算化学反应的标准焓变。

1.3.5 化学反应标准焓变的计算

假设有一反应 $AB+CD \xlongequal{} AC+BD$ (1)，其标准焓变为 $\Delta_r H_{m,1}^\ominus$，这一反应也可以分两步进行：

$$\underset{(2)}{AB+CD \xlongequal{} A+B+C+D} \underset{(3)}{\xlongequal{} AC+BD}$$

其中 A、B、C、D 应是最稳定单质。反应(2)的标准焓变为 $\Delta_r H_{m,2}^\ominus$，反应(3)的标准焓变为 $\Delta_r H_{m,3}^\ominus$。则根据焓变与途径无关的性质，必有

$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = \Delta_r H_{m,2}^\ominus + \Delta_r H_{m,3}^\ominus$$

而

$$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = -\Delta_f H_{m,AB}^\ominus - \Delta_f H_{m,CD}^\ominus \quad \Delta_r H_{m,3}^\ominus = \Delta_f H_{m,AC}^\ominus + \Delta_f H_{m,BD}^\ominus$$

所以有

$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = \Delta_f H_{m,AC}^\ominus + \Delta_f H_{m,BD}^\ominus - \Delta_f H_{m,AB}^\ominus - \Delta_f H_{m,CD}^\ominus$$

即对上述化学反应，其化学反应热可按下式计算：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_{m,生成物}^\ominus - \sum \Delta_f H_{m,反应物}^\ominus \tag{1.5}$$

对于一般的化学反应，在计算时要注意反应方程式中的化学计量数(即每一个分子式前的系数)。如对任一化学反应 $aA+fF \xlongequal{} gG+dD$，则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = g\Delta_f H_{m,G}^\ominus + d\Delta_f H_{m,D}^\ominus - a\Delta_f H_{m,A}^\ominus - f\Delta_f H_{m,F}^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus \tag{1.6}$$

式(1.6)中，ν_B 为相应的化学计量数，对反应物取负值，对产物取正值。利用上述关系式即可计算化学反应的热效应。

例 1.3 试计算反应 $2Al(s)+Fe_2O_3(s) \xlongequal{} Al_2O_3(s)+2Fe(s)$在 298 K(为了表达方便，以后在一般情况下都将 298.15 K 近似用 298 K 代替)时的标准焓变。

解 对于题给反应，查表可得

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \xlongequal{\quad} Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$$

$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$ 　 0 　 −824.2 　 −1 675.7 　 0

则

$$\Delta_r H_m^\ominus = [(-1\ 675.7) - (-824.2)] kJ \cdot mol^{-1} = -851.5\ kJ \cdot mol^{-1}$$

上述反应就是著名的铝热剂反应，由于该反应可放出大量热，反应温度可达 2 000 ℃以上，能使铁熔化而应用于钢轨的焊接。用该反应还可以做成铝热剂燃烧弹。

例 1.4 试计算反应 $SO_3(g) + CaO(s) \xlongequal{\quad} CaSO_4(s)$在 298 K 时的标准焓变。

解 对于题给反应，查表可得

$$SO_3(g) + CaO(s) \xlongequal{\quad} CaSO_4(s)$$

$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$ 　 −395.7 　 −635.1 　 −1 434.1

则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = (-1\ 434.1 + 395.7 + 635.1) kJ \cdot mol^{-1} = -403.3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

我国目前主要采用的用廉价的生石灰来吸收烧煤废气中的 SO_3、SO_2，治理大气污染的脱硫技术就是利用了这一反应(因煤中总是含有一些含硫杂质，当煤燃烧时就有 SO_2 和 SO_3 生成)。据统计，目前我国大气中 SO_2 浓度平均每年以 9%的速度上升，全国 500 个城市大气环境质量全面符合一级标准的不到1%。有关资料报道，我国仅南方每年因酸雨而造成的经济损失就达 140 亿元。上面提到的以生石灰为吸收剂的脱硫方法，由于会产生大量不纯的硫酸钙、亚硫酸钙和相当数量的酸性废水，给固体废弃物和废水处理带来很大困难，产生二次污染。目前正在开发的电化学脱硫技术则可以避免这种情况。

例 1.5 试计算反应 $2NO(g) \xlongequal{\quad} N_2(g) + O_2(g)$在 298 K 时的标准焓变。

解 对于题给反应，查表可得

$$2NO(g) \xlongequal{\quad} N_2(g) + O_2(g)$$

$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$ 　 90.25 　 0 　 0

则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = -180.5\ kJ \cdot mol^{-1}$$

这一反应就是前面提到的治理汽车尾气的反应，后面在讨论这一反应进行的方向时，还要用到这一数据。

联氨(N_2H_4)又称肼，与氧或氧化物反应时放出大量热，且燃烧速率极快，产物(N_2，H_2O)稳定无害，是理想的高能燃料。下面通过具体计算加以说明。

例 1.6 试计算反应 $2N_2H_4(l) + N_2O_4(g) \xlongequal{\quad} 3N_2(g) + 4H_2O(g)$在 298 K 时的标准焓变。

解 对于题给反应，查表可得

$$2N_2H_4(l)+N_2O_4(g) \longrightarrow 3N_2(g)+4H_2O(g)$$

$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$ 50.63 9.66 0 −241.84

则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = -1\,078.28\ kJ\cdot mol^{-1}$$

此反应不仅产生大量热，还产生大量气体，能推动火箭升空。美国大力神火箭发动机采用的就是液态 N_2H_4 和气态 N_2O_4 燃料。

上面的一些计算说明，如果希望反应放出较大的热量，则要求产物的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为负值，其绝对值越大越好，反应物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为负值时，其绝对值越小越好，甚至为正值更好。

有关水合离子在溶液中反应标准焓变的计算与上述单质和化合物的类似。

在计算化学反应热时，应注意以下几点：

(1) 必须注明参与反应物质所处的状态：g(气态)，l(液态)，s(固态)，aq(水溶液)。对于同质异晶物质还必须注明晶型(如对于碳来说，是石墨、金刚石还是球碳等)。

(2) 由于焓(H)与物质的量成正比，所以必须依据配平的化学方程式来计算 ΔH。

(3) 正反应的 ΔH 与逆反应的 ΔH 数值相等而符号相反。

(4) 化学反应的 ΔH 一般随温度(T)而变化，但变化不大。因此在温度变化不是很大、计算精度要求不高的情况下，可以不考虑温度对 ΔH 的影响。后面如不加特殊说明，都按此处理。为了简化书写，对于与温度有关的热力学量(如 ΔH 及后面要提到的熵 S 等)，如不标明温度，均指温度为 298.15 K。

利用化学反应热还可以实现热能的输送。如果选择有强烈热效应、反应物和生成物都是流体的反应系统，即可利用可逆的吸、放热反应，吸收热源的热能使其转化成化学能，再用管道输送到需要使用热能的地区，经可逆的放热反应释放热能而加以利用。取出热能后的反应系统，通过管道再输回热源处继续利用。这样的输送管道称为化学热管。目前，可望成为化学热管的反应系统，有以下两种常见的化学反应：

$$CH_4(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g)+3H_2(g)$$
$$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g)+3H_2(g)$$

化学反应热不仅可以通过计算得到，也可以通过实验测得，并且实验测定是基础。有关化学反应热的测量可参考有关参考书，这里不加以介绍。实际上，通过键能可以估算化学反应热，对此我们将在第七章介绍。

由例 1.6 可以看到，由于该反应各物质的化学计量数不同，故反应热与各物

质的量的对应关系也不同。比如，对 1 mol N_2O_4 参加的反应而言，反应热效应为 $-1\ 078.28\ kJ\cdot mol^{-1}$；但若对 1 mol N_2H_4 参加的反应而言，则热效应仅为前者的二分之一。这是因为当 1 mol N_2O_4 或 1 mol N_2H_4 参加反应时，反应进行的量是不同的。为了对参加反应的各物质从数量上统一表达化学反应进行的程度，需要引进一个新的概念——反应进度，用符号 ξ 表示。

1.3.6　反应进度

对于任何一个化学反应

$$a\mathrm{A}+f\,\mathrm{F} = g\mathrm{G}+d\mathrm{D}$$

其中 a、f、g、d 为化学计量数。上式也可以用以下通式表示：

$$0=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B} \tag{1.7}$$

其中，B 代表参与反应物质(反应物或产物)；ν_B 为相应的化学计量数，化学计量数由反应方程式决定，对反应物取负数，对产物取正数。按此通式，肼(N_2H_4)的燃烧反应可写成

$$0=3N_2(g)+4H_2O(g)-2N_2H_4(l)-N_2O_4(g)$$

对于化学反应 $0=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B}$，假设任一物质 B 初始状态时的物质的量为 n_{B0}，某一状态时为 n_B，则反应进度的定义为

$$\xi=\frac{n_B-n_{B0}}{\nu_B}=\frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

或

$$\mathrm{d}\xi=\frac{\mathrm{d}n_B}{\nu_B} \tag{1.8}$$

由反应进度的定义可以看出以下几点：

(1) 对于指定的化学反应方程式，ν_B 是定值，ξ 随 B 物质的量的变化而变化，所以用反应进度(ξ)可以度量化学反应进行的程度。

(2) 由于 ν_B 的量纲为 1，Δn_B 的单位为 mol，所以 ξ 的单位是 mol。

(3) 对于式(1.7)表示的化学反应，可以写出

$$\xi=\frac{\Delta n_A}{\nu_A}=\frac{\Delta n_F}{\nu_F}=\frac{\Delta n_G}{\nu_G}=\frac{\Delta n_D}{\nu_D}$$

$$\mathrm{d}\xi=\frac{\mathrm{d}n_A}{\nu_A}=\frac{\mathrm{d}n_F}{\nu_F}=\frac{\mathrm{d}n_G}{\nu_G}=\frac{\mathrm{d}n_D}{\nu_D} \tag{1.9}$$

可见，尽管参与反应各物质的化学计量数不同，但由于采用反应进度来表达

化学反应进行的程度，无论以哪一参与反应物质为标准都是一样的。

(4) 对于指定的化学反应方程式，当 Δn_B 的数值等于 ν_B 时，则 $\xi=1$ mol。这就是我们前面提到的 1 mol 反应。它表示各物质按化学反应方程式进行了完全反应。如对于反应

$$2N_2H_4(l)+N_2O_4(g) \xlongequal{} 3N_2(g)+4H_2O(g)$$

$\xi=1$ mol(即进行 1 mol 反应)是指，2 mol $N_2H_4(l)$ 与 1 mol $N_2O_4(g)$ 完全反应可生成 3 mol $N_2(g)$ 和 4 mol $H_2O(g)$。

又如，对于反应

$$N_2H_4(l)+1/2N_2O_4(g) \xlongequal{} 3/2\ N_2(g)+2H_2O(g)$$

$\xi=1$ mol 表明，1 mol $N_2H_4(l)$ 与 1/2 mol $N_2O_4(g)$ 完全反应生成3/2 mol $N_2(g)$ 和 2 mol $H_2O(g)$。由此，可计算平衡转化率、平衡产率等。

应该注意的是，在使用反应进度概念时一定要指明相应的化学反应方程式，否则就是不明确的。

有了热力学第一定律，也掌握了化学反应热的计算，就可以开始讨论化学反应进行的方向了。

思考题与习题

1. 说明下列符号的含义。

Q_V　　$\Delta_r H_m(T)$　　$\Delta_r H_m^\ominus(T)$　　$\Delta_f H_m^\ominus(T)$　　ξ

2. 对于赫斯定律的使用条件，下列哪种说法正确？

(1) 等压；　　(2) 等容；

(3) 等温、等容或等温、等压；(4) 等温、等压、不做有用功或等温、等容、不做有用功。

3. 热力学标准态的含义是什么？为什么要确定热力学标准态？

4. 照明弹中的铝、镁、硝酸钠和硝酸钡等物质各起什么作用？

5. 通过计算说明氧-乙炔焰为什么可以用于金属焊接和切割？

6. 通过计算说明，为什么称硼的氢化物——硼烷，硅的氢化物——硅烷，是高能燃料(已知 $B_2H_6(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus=36.56\ kJ\cdot mol^{-1}$，$B_2O_3(s)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus=-1\ 132.55\ kJ\cdot mol^{-1}$；$SiH_4(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus=34.31\ kJ\cdot mol^{-1}$，$SiO_2(s)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus=-910.7\ kJ\cdot mol^{-1}$；$H_2O(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus=-285.83\ kJ\cdot mol^{-1}$)。

7. 已知下列反应的化学反应热：

C(石墨) $+O_2(g) \xlongequal{} CO_2(g)$；　$\Delta_r H_m=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

$H_2(g)+1/2\ O_2(g) \xlongequal{} H_2O(l)$；　$\Delta_r H_m=-285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

$C_2H_6(g)+7/2\ O_2(g) \xlongequal{} 2CO_2(g)+3H_2O(l)$；　$\Delta_r H_m=-1\ 559.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

试不通过查表计算石墨和氢气化合生成 1 mol $C_2H_6(g)$ 反应的 $\Delta_r H_m$。

8. 在用硝石制硝酸时，下列反应同时发生：

(1) $KNO_3(s)+H_2SO_4(l) = KHSO_4(s)+HNO_3(g)$

(2) $2KNO_3(s)+H_2SO_4(l) = K_2SO_4(s)+2HNO_3(g)$

制得的硝酸中80%是由反应(1)产生的,20%是由反应(2)产生的。问在 25 ℃制取1 kg $HNO_3(g)$时将放出多少热量?已知 KNO_3、H_2SO_4、$KHSO_4$、$HNO_3(g)$、K_2SO_4 的标准生成焓依次为−494.63、813.99、−1 160.6、135.6、−1 437.79(单位:$kJ\cdot mol^{-1}$)。

9. 甘油三油酸酯是一种典型的脂肪,当它在人体内代谢时发生下列反应:

$$C_{57}H_{104}O_6(s)+80\ O_2(g) = 57CO_2(g)+52H_2O(l)$$

该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -3.35\times10^4\ kJ\cdot mol^{-1}$,问如以当代大学生平均每人每日耗能 1.15×10^4 kJ,且以完全消耗这种脂肪来计算,每天需消耗多少脂肪?

10. 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)完全燃烧反应的方程式为

$$C_6H_{12}O_6(s)+6O_2(g) = 6CO_2(g)+6H_2O(l)$$

该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = -2\ 820\ kJ\cdot mol^{-1}$,当葡萄糖在人体内氧化时,上述反应热的约40%可用于肌肉活动的能量。试计算一匙葡萄糖(以 3.8 g 计)在人体内氧化时,可获得的肌肉活动能量。

11. 辛烷是汽油的主要成分,根据附录的有关数据计算下列两个反应的热效应,并比较计算结果可以得到什么结论[已知:$\Delta_f H_m^\ominus(C_8H_{18},l) = -218.97\ kJ\cdot mol^{-1}$]?

(1) 完全燃烧　$C_8H_{18}(l)+O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)+H_2O(l)$

(2) 不完全燃烧　$C_8H_{18}(l)+O_2(g) \longrightarrow C(s)+ H_2O(l)$

第二章　化学反应进行的方向和限度

自然界发生的宏观过程(指不靠外力自然发生的过程——自发过程)都有确定的方向和限度,如水从高处向低处流,热从高温体传向低温体等。对于化学反应也是如此,如通常条件下,甲烷可燃烧生成二氧化碳和水,金属钠可从盐酸中置换出氢气,但在相同条件下,它们的逆反应不能自动发生。能否找到一个统一的标准用来判断某变化过程的方向呢?这里要强调一下,我们今后讨论的变化方向和限度,是指等温等压条件下变化过程的方向和限度,也就是寻求在这一条件下的判断标准。

很早以前,化学家们就致力于研究化学反应方向和限度的规律,力求寻找表征化学反应方向性的物理量。19 世纪中叶,在热化学发展的基础上,曾提出一个经验规律:在没有外界能量的参与下,反应(或变化)总是朝着放热更多的方向进行。那么在等温等压条件下,用反应热能否判断变化的方向呢?

2.1　焓变与变化过程方向

[演示实验]　一支魔棍

在蒸发皿中加入研细的高锰酸钾粉末(堆成小堆),将玻璃棒蘸一点浓硫酸,再蘸一些高锰酸钾粉末,随即接触一下酒精灯芯,灯芯立即燃烧起来(此是第一代火柴的翻版,第一代火柴是 1805 年问世的,称为硫酸火柴)。这是为什么呢?原来,浓硫酸、高锰酸钾和酒精相遇时,发生如下一系列反应:

$$2KMnO_4(s)+H_2SO_4(l) = K_2SO_4(s)+Mn_2O_7(l)+H_2O(l)$$

$$2Mn_2O_7(l) = 4MnO_2(s)+3O_2(g)$$

$$C_2H_5OH(l)+3O_2(g) = 2CO_2(g)+3H_2O(l)$$

由上述各步反应,可得总反应为

$$4KMnO_4(s)+2H_2SO_4(l)+C_2H_5OH(l) = 2K_2SO_4(s)+4MnO_2(s)+5H_2O(l)+2CO_2(g)$$

该总反应的标准焓变 $\Delta_r H_m^\ominus = -2\ 034.25\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$，放出大量热，所以点燃了酒精灯。

实际上酒精灯能够燃烧不仅和有关反应的标准焓变大小有关，还和有关反应的方向有关。现在的事实是，酒精灯已经燃烧起来了，当然证明反应是可以自发进行的。那么，是否所有的放热反应（或变化）都能自发进行呢？

有些反应（或变化）确是如此，只要是放热的（即 $\Delta_r H_m < 0$），就可以自发进行。下面再举几个例子。

例 2.1 试计算反应 $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ 的标准焓变。

解 对于题给反应，查表可得

	$CH_4(g)$	$+2O_2(g)$	$\longrightarrow CO_2(g)$	$+2H_2O(l)$
$\Delta_f H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	−74.8	0	−393.5	−285.8

则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = -890.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$$

这一反应是放热反应，在标准态下可以自发进行。

例 2.2 试计算反应 $H_2(g) + 1/2O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$ 的标准焓变。

解 对于题给反应，查表可得

	$H_2(g)$	$+1/2O_2(g)$	$\longrightarrow H_2O(l)$
$\Delta_f H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0	0	−285.8

则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = -285.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$$

这一反应在标准态下可以自发进行（只是反应速率很慢），那么此反应在标准态下反向就不能自发进行，实际上水只有通过电解才能分解成为氢和氧。

例 2.3 试计算反应 $2NO(g) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g)$的标准焓变。

解 前面已经求得 $\Delta_r H_m^\ominus = -180.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$，这一反应在标准态下也可以自发进行（也是因为反应速率很慢，以至于我们很难觉察得到）。

上述三个反应都是放热反应（$\Delta_r H_m^\ominus < 0$），也都是在标准态下可以自发进行的。但有些变化过程却不是这样。见下面例子。

例 2.4 试计算 $KNO_3(s) \longrightarrow K^+(aq) + NO_3^-(aq)$ 的标准焓变（注意：对于离子，应选取水合离子的标准摩尔生成焓）。

解 查表可得

	$KNO_3(s)$	$\longrightarrow K^+(aq)$	$+NO_3^-(aq)$
$\Delta_f H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	−494.6	−252.4	−207.4

则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = 34.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

实际上这一变化过程在标准态下可以自发进行。

例 2.5 试计算 $H_2O(s) = H_2O(l)$ 的标准焓变。

解 查表可得

	$H_2O(s) = $	$H_2O(l)$
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	-293.0	-285.8

则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = 7.2\ kJ\cdot mol^{-1} > 0$$

实际上这一变化过程在标准态下可以自发进行。

例 2.6 试计算反应 $2NH_3(g) = N_2(g) + 3H_2(g)$ 的标准焓变。

解 对于题给反应，查表可得

	$2NH_3(g) = $	$N_2(g) +$	$3H_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	-46.1	0	0

则有

$$\Delta_r H_m^\ominus = 92.2\ kJ\cdot mol^{-1} > 0$$

这一反应在标准态低温下确实不能自发进行，但当 $T > 464$ K 时该反应则可以自发进行。由于焓变随温度变化不大，因此当 $T > 464$ K 时，$\Delta_r H_m^\ominus$ 仍然是大于零的，但反应却可自发进行。这就是我们前面讲的可作为“化学热管”用的一个反应，高温时吸热并可自发进行，而低温时则反向放热自发进行。对于另一个“化学热管”可用的反应

$$CH_4(g) + H_2O(g) = CO(g) + 3H_2(g)$$

与例 2.6 反应类似，读者可以自己计算说明。

从以上的例子可以说明，在等温等压的条件下，仅用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是否小于零来判断在标准态下化学反应（也包括物理变化）过程的方向是不行的。那么变化过程方向还与什么有关呢？

2.2 熵变与变化过程方向

首先，让我们看一看上述三个 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$，但又能自发进行的反应（或变化）有什么特点？可以发现，其特点都是混乱度增加。例 2.4 是由固态变成溶液，混乱度当然增加；例 2.5 是由固态变成液态，也是混乱度增加；例 2.6 虽然反应物和产物都是气态，但反应物只有一种气体，而产物是两种气体，且反应前后物质的数量增加了，混乱度必然增加。又如在一个有隔板的箱内，一边有氧气，另一边是氮气，当将隔板抽出时，氮气和氧气一定均匀混合，也是混乱度增加。可见，自发变化过程往往是由混乱度小到混乱度大的方向进行。也就是说，变化过程方向与混乱度有关。而为了比较混乱度的大小，就应该用一个物理量来量度它，

在热力学中是用熵来描述系统的混乱度(无序度)的大小。

2.2.1 熵与熵变

1. 熵

熵是系统混乱度(无序度)的量度。系统的混乱度越大,其熵值越大。熵是状态函数,用符号 S 来表示。物质的熵值与其聚集态和温度等有关。在 0 K 温度下,任何纯净物质完整晶态的熵等于 0(这是热力学第三定律的一种说法)。化学中采用这种说法最为方便,因为据此就可以求出其他温度时的熵值,称为规定熵或绝对熵。这个定律的这种说法证实了下述事实:任何物质都有一定的正熵,而 0 K 时熵可能变为零。对纯净的完整晶态物质来说,在 0 K 时它的熵等于零。我们把一定温度下,1 mol 纯物质在标准条件下的规定熵叫做该物质的标准摩尔熵(或简称标准熵),以符号 $S_m^{\ominus}$ 表示,其单位为 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

书末附录中给出了一些单质、水合离子和化合物在 298.15 K 下的标准熵值。

2. 熵变

当系统由状态 1 变到状态 2 时,其熵值的改变量为 $\Delta S = S_2 - S_1$,ΔS 就是熵变。与反应的标准焓变类似,对一化学反应

$$aA + fF = gG + dD$$

则有

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = gS_{m,G}^{\ominus} + dS_{m,D}^{\ominus} - aS_{m,A}^{\ominus} - fS_{m,F}^{\ominus} = \sum_B \nu_B S_{m,B}^{\ominus} \tag{2.1}$$

那么仅用标准熵变能否判断等温等压条件下变化过程的方向呢?

2.2.2 熵变与变化过程方向

从上面的一些例子可以知道,混乱度也和变化过程的方向有关。$\Delta_r S_m > 0$ 时,变化过程应该可以自发进行;而 $\Delta_r S_m < 0$ 时,变化过程应该不能自发进行。例 2.4、例 2.5、例 2.6 三个变化过程都是向熵增加的方向进行的。但是否对于所有等温等压条件下的变化过程都可用熵变来判断方向呢?

例 2.7 试计算反应 $2NO(g) = N_2(g) + O_2(g)$ 的标准熵变。

解 对于题给反应,查表可知

	$2NO(g)$	$=$	$N_2(g)$	$+O_2(g)$
$S_m^{\ominus}/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	210.7		191.5	205.0

则有

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = -24.9\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} < 0$$

这一反应的标准熵变虽然小于零，但在 298 K 标准状态下仍可以自发进行。这是因为前面已经计算该反应的标准焓变也小于零，即是放热反应，从能量角度来看该反应过程应该可以自发进行。由这一个例子可以看出，在等温等压条件下，应该从能量和混乱度两方面综合考虑一个化学反应过程的方向。

例 2.8 试计算反应 $2NH_3(g) \longrightarrow N_2(g)+3H_2(g)$ 的标准熵变。

解 对于题给反应，查表可知

	$2NH_3(g)$	$\longrightarrow$	$N_2(g)$	$+3H_2(g)$
$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	192.3		191.5	130.6

则有

$$\Delta_r S_m^\ominus = 198.7\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} > 0$$

对于这一反应，从能量角度看是吸热反应（前面已经求得其反应热为 $92.2\ kJ\cdot mol^{-1}$），在 298 K 标准态下应该不能自发进行；但从混乱度（熵变）来看，是熵增加的，应能自发进行。实际该反应在标准态低温下不能自发进行，但高温时是可以自发进行的。

从例 2.7 和例 2.8 可以看出，系统发生自发变化有两种驱动力：一是通过放热使系统趋向于最低能量状态；一是系统趋向于最大混乱度。因此在等温等压条件下，单独用 $\Delta_r H_m$ 或 $\Delta_r S_m$ 来判断变化过程的方向都是不充分的，必须将两者综合起来。应当注意的是，虽然物质的标准熵和温度有关，但 $\Delta_r S_m$ 与焓变类似，在本课程中，可以认为 $\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298\ K)$。

2.3 吉布斯函数变与变化过程方向

2.3.1 吉布斯函数变

由前面的讨论可以知道，在等温等压条件下，判断一个变化过程的方向，必须同时考虑焓变和熵变。吉布斯(Gibbs)给出了下面的重要关系式：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.2}$$

这一公式称为吉布斯方程，是化学上最重要、最有用的公式之一。ΔG 就是吉布斯函数变。G 称为吉布斯函数，其定义为

$$G \equiv H - TS \tag{2.3}$$

H(焓)、T(温度)、S(熵)皆为状态函数，故吉布斯函数亦为一状态函数。

吉布斯函数变(变化的推动力)可以作为等温等压条件下变化过程方向的判断标准。同时，ΔG 又可作为系统做最大有用功的量度，即 $\Delta G = W_{有,max}$，故 ΔG

代表了系统的做功能力。

2.3.2 吉布斯函数变与变化过程方向

由吉布斯方程可以看出，温度对 ΔG 有明显影响（这与 ΔH、ΔS 不同）。对于等温等压条件下的变化过程，自发进行方向的判据如下：

$\Delta G<0$　　过程能正方向自发进行

$\Delta G=0$　　处于平衡状态

$\Delta G>0$　　过程能逆方向自发进行

这就是说，在等温等压条件下，自发过程是朝着 G 值减小的方向进行的，直到 G 值减至最小，达到平衡态为止。因此，这一判据又称为最小吉布斯函数原理。

2.3.3 化学反应吉布斯函数变的计算

1. 标准摩尔生成吉布斯函数

由定义可知，吉布斯函数的绝对值目前还是无法确定的。为了便于计算反应的 ΔG，人们按照处理生成焓的办法，将在一定温度、标准状态下，由最稳定单质生成单位物质的量的纯物质时反应的吉布斯函数变叫做该物质的标准摩尔生成吉布斯函数（简称标准生成吉布斯函数）。以符号 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示，常用单位为 $kJ \cdot mol^{-1}$。稳定单质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 规定为 0。书末附录 1 中给出了一些单质、水合离子和化合物在 298.15 K 下的标准生成吉布斯函数的数据。

2. 化学反应标准吉布斯函数变的计算

反应的标准吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$，可以用物质的标准生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 来计算。对于反应 $aA + fF = gG + dD$，也有

$$\Delta_r G_m^\ominus = g\Delta_f G_{m,G}^\ominus + d\Delta_f G_{m,D}^\ominus - a\Delta_f G_{m,A}^\ominus - f\Delta_f G_{m,F}^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus \quad (2.4)$$

当然反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也可以利用吉布斯方程来计算。但应注意，由标准生成吉布斯函数计算的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是 298.15 K 时的数据。若求其他温度下反应的标准吉布斯函数变，要利用吉布斯方程。其中的焓变和熵变，在我们讨论的范围内可以认为与温度无关。

下面我们对前面举的几个只用 ΔH 或 ΔS 不能准确判断化学反应方向的例子，用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来加以判断。

例 2.9 试计算反应 $2NO(g) = N_2(g) + O_2(g)$ 在 298 K 下的标准吉布斯函数变。

解 前面已经计算出题给反应

$$\Delta_r H_m^\ominus = -180.5\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -24.9\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} < 0$$

从 $\Delta_r H_m^\ominus<0$ 来看，该反应在 298 K 标准态下应该可以自发进行，但从 $\Delta_r S_m^\ominus<0$ 来看，该反应又应是不能自发进行。下面从 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值的计算来看总的结果。如用标准生成吉布斯函数来计算，则应查表，找出三种物质的标准生成吉布斯函数。

查表可得

	$2NO(g) \Longrightarrow$	$N_2(g)+$	$O_2(g)$
$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	86.6	0	0

则有

$$\Delta_r G_m^\ominus=-173.2\ kJ\cdot mol^{-1}<0$$

故该反应在 298 K 标准态下是可以自发进行的，而且推动力很大。事实也确是如此。

当然我们也可以用吉布斯方程来计算。即

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &=\Delta_r H_m^\ominus-T\Delta_r S_m^\ominus\\ &=[-180.5-298\times(-0.024\ 9)]kJ\cdot mol^{-1}\\ &=-173.2\ kJ\cdot mol^{-1}<0\end{aligned}$$

结果是一样的。实际上有了吉布斯方程，当知道 T 时，ΔG、ΔH 和 ΔS 中知道其中任意两个即可求出第三个。

例 2.10 试计算反应 $2NH_3(g) \Longrightarrow N_2(g)+3H_2(g)$ 在 298 K 下的标准吉布斯函数变。

解 对于题给反应，查表可得

	$2NH_3(g) \Longrightarrow$	$N_2(g)+$	$3H_2(g)$
$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	−16.5	0	0

则有

$$\Delta_r G_m^\ominus=33.0\ kJ\cdot mol^{-1}>0$$

此反应虽然混乱度是增加的，但它是吸热反应（见前面的计算结果），即 $\Delta_r H_m^\ominus>0$，总的结果是 $\Delta_r G_m^\ominus>0$，即在 298 K 时该反应在标准态下不能自发进行。

例 2.11 试计算反应 $CaCO_3(s) \Longrightarrow CaO(s)+CO_2(g)$ 在 298 K 下的标准吉布斯函数变。

解 对于题给反应，查表可得

	$CaCO_3(s) \Longrightarrow$	$CaO(s)+$	$CO_2(g)$
$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	−1 128.8	−604.0	−394.4

则有

$$\Delta_r G_m^\ominus=130.4\ kJ\cdot mol^{-1}>0$$

因此该反应在 298 K 标准态下不能自发进行。

该反应是在通风的石灰窑中煅烧石灰石生产生石灰的主要反应，在高温下可以自发进行。下面我们通过计算反应的标准焓变、熵变加以讨论，并计算其转变温度。

利用标准生成焓、标准熵可以算出该反应的标准焓变和熵变：

$$\Delta_r H_m^\ominus = 178.3\ \text{kJ·mol}^{-1} > 0; \quad \Delta_r S_m^\ominus = 160.5\ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} > 0$$

即该反应是吸热、熵增加反应，在标准态下低温不自发进行，高温可以自发进行。那么标准态下转换温度如何计算呢？从不自发到自发，应经过 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 点，根据吉布斯方程，此时应有 $\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 0$，则转换温度为

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus}$$

则该反应的转换温度为

$$T = 178.3\ \text{kJ·mol}^{-1}/(0.160\ 5\ \text{kJ·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}) = 1\ 110.9\ \text{K}$$

故在标准态下，只要温度大于 1 111 K，该反应就可以自发进行。

按照该方法，读者可以对前面讲的两个可用于热管的反应计算一下标准态下的转换温度。

从上述几个例子可以看出，ΔH、ΔS 对 ΔG 符号的影响是相反的(这由公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可很容易地看出)，当然 ΔG 的符号还与温度有关。低温时，如果 $\Delta H < 0$，$\Delta S < 0$，则 $\Delta G < 0$，反应可以自发进行(因为 ΔH 的绝对值一般远大于 ΔS 的绝对值)；但当温度升到一定程度时，$\Delta G > 0$，反应就不能自发进行了。因此像这种 ΔH、ΔS 皆小于零(即一、一型)的反应，在低温时自发进行，在高温时不能自发进行；如果一个反应的 ΔH、ΔS 是一、＋型的，则该反应在任何温度下都能自发进行；如果反应是＋、一型的，则在任何温度下都不能自发进行。表 2.1给出了 ΔH、ΔS 及 T 对反应自发性的影响。

表 2.1 ΔH、ΔS 及 T 对反应自发性的影响

类型	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	正反应的自发性
Ⅰ	－	＋	永远是－	任何温度均自发
Ⅱ	＋	－	永远是＋	任何温度均不自发
Ⅲ	＋	＋	低温为＋ 高温为－	低温不自发 高温自发
Ⅳ	－	－	低温为－ 高温为＋	低温自发 高温不自发

用 ΔG 来判断等温等压条件下化学反应的方向很有用，但是在解决实际问题时，还要考虑许多其他因素。例如，BN 是一种耐高温材料，也是一种优良的绝缘材料，在耐火材料和电子工业中已得到广泛的应用。合成 BN 的方法有几种，究竟选择哪种方法更能切合实际呢？现举三种方法，请读者从反应方向、原

料价格以及环保等方面综合考虑,并做出选择。

① 用单质 B 与 N_2 反应:

$$B(s)+\frac{1}{2}N_2(g) = BN(s)$$

② 用 BCl_3 与 NH_3 反应:

$$BCl_3(g)+NH_3(g) = BN(s)+3HCl(g)$$

③ 用 B_2O_3 与 NH_3 反应:

$$B_2O_3(s)+2NH_3(g) = 2BN(s)+3H_2O(g)$$

2.4 化学反应的限度——化学平衡

要研究和利用一个化学反应,不仅要知道它进行的方向,还应该知道反应达到平衡时产物有多少。因此我们要研究化学反应的限度——化学平衡,以及影响平衡移动的因素等。

19 世纪,人们发现炼铁炉出口含有大量的 CO。而高炉中炼铁的主要反应为 $Fe_2O_3(s)+3CO(g) = 2Fe(s)+3CO_2(g)$。读者可能要问,高炉中用做还原剂的应是焦炭,怎么变成 CO 了呢? 实际上,在高炉中 Fe_2O_3 被还原可以有两个反应:

$$2Fe_2O_3(s)+3C(s) = 4Fe(s)+3CO_2(g)$$
$$Fe_2O_3(s)+3CO(g) = 2Fe(s)+3CO_2(g)$$

而第二个反应才是高炉还原反应的主要反应(待学完第三章后,读者可以从反应的推动力和反应速率全面来考虑)。

而当时认为高炉出口含有大量 CO 是由于 CO 和铁矿石接触时间不够的缘故,因此为使反应完全而增加炉子高度。在英国曾造起 30 多米的高炉,但是出口气体中 CO 的含量并未减少,造成了很大浪费。

实际上对于绝大多数的化学反应来说,既有反应物变成产物的反应发生,同时也有产物变成反应物的反应发生。即虽然从总体上说反应有确定的方向,但实际上它们都包含有两个方向相反的反应,即反应存在着可逆性。例如,高温下二氧化碳和氢气在密闭容器中反应,可以生成一氧化碳和水蒸气:

$$CO_2(g)+H_2(g) = CO(g)+H_2O(g)$$

而在同样条件下,一氧化碳和水蒸气反应,也可生成二氧化碳和氢气:

$$CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$$

这种在同一条件下,既能向某一方向进行又能向相反方向进行的反应称为可逆反应。可逆反应不能进行到底。假如把 CO_2 和 H_2 放在密闭容器中加热到高温,它们开始反应生成 CO 和 H_2O,随着反应的进行,CO_2 和 H_2 的浓度越来越低,正反应速率越来越慢。同时,自有 CO 和 H_2O 生成起,逆反应也开始进行了,但开始时反应速率很慢,随着正反应的进行,逆反应逐渐变快。最终结果是四种气体的浓度都不再改变,此时系统就处于平衡状态,宏观上的平衡是由于微观上仍持续进行着正、逆反应的效果相互抵消所致。所以化学平衡是一种动态平衡。平衡意味着反应达到一定限度,可用平衡常数来表征。

2.4.1 平衡常数

大量实验结果表明,在一定温度下,当反应达到平衡时,其反应物和产物的平衡浓度(或平衡分压)按一种形式的特殊组合是一个常数——平衡常数。平衡常数又可分为以平衡浓度表示的平衡常数、以平衡分压表示的平衡常数和标准平衡常数。

1. 以平衡浓度表示的平衡常数

对于在稀溶液中进行的反应 $aA+fF \rightleftharpoons gG+dD$,在一定温度下达到化学平衡状态时,其以平衡浓度表示的平衡常数表达式为

$$K_c=\frac{c_G^g \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_F^f} \tag{2.5}$$

K_c称为浓度平衡常数。若浓度的单位采用 $mol \cdot L^{-1}$,则 K_c 的单位是$(mol \cdot L^{-1})^{\sum_B \nu_B}$,$\sum_B \nu_B=g+d-a-f$。可见,化学平衡状态最重要的特点是存在一个平衡常数。它可以表示反应进行的限度,其值大小与每个物质起始浓度无关,只与反应的本质和温度有关。

2. 以平衡分压表示的平衡常数

对于在低压下进行的气相反应 $aA+fF \rightleftharpoons gG+dD$,在一定温度下达到化学平衡状态时,其以平衡分压表示的平衡常数表达式为

$$K_p=\frac{p_G^g \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_F^f} \tag{2.6}$$

K_p称为分压平衡常数。式中 p_G、p_D、p_A、p_F 分别表示物质 G、D、A、F 在平衡时的分压(所谓某种组分气体的分压,是指混合气体中某一组分气体在与混合气体处于相同温度时,单独占有整个容积所呈现的压力,而混合气体的总压等于组分气体分压之和)。若压力单位采用 Pa,则 K_p的单位是$(Pa)^{\sum_B \nu_B}$。

上述给出的 K_c 和 K_p 都是由实验得到的，称为实验平衡常数。通过实验测定某一反应在一定温度或不同温度下的 K_p 或 K_c，能了解产物对反应物的比例关系及最大转化程度，对生产有重要指导作用。

平衡常数不仅可以通过实验测得，也可用热力学计算得到(这是更常用的方法)。由热力学计算得到的平衡常数叫标准平衡常数。

3. 标准平衡常数

前面已经指出，在等温等压条件下，可用反应的吉布斯函数变 ΔG 来判断反应自发进行的方向。当 $\Delta G=0$ 时系统处于平衡状态，而在一定条件下，化学反应达到平衡状态时，其平衡常数为一恒定值。故用平衡常数和 ΔG 都可描述平衡状态，显然平衡常数和 ΔG 之间必有一定联系。

前面我们计算的都是在温度 T 时，标准态下的吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$，即反应物和产物都处于标准态。但实际系统中各物质不可能都处于标准态，所以用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 作为反应自发性的判据是有局限性的。在标准态下不能自发进行，不一定在非标准态也不能自发进行。大多数反应是在非标准态下进行的。因此具有普遍实用意义的判据是非标准态下的吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$。那么某一反应在温度 T 时，非标准态的 $\Delta_r G_m$ 和标准态的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间有什么关系？表述这些关系的方程叫范特霍夫*(van't Hoff)等温方程式。如有反应 $a\text{A}+f\text{F}=g\text{G}+d\text{D}$，则范特霍夫等温方程式为

$$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^\ominus+RT\ln\frac{(p_\text{G}/p^\ominus)^g(p_\text{D}/p^\ominus)^d}{(p_\text{A}/p^\ominus)^a(p_\text{F}/p^\ominus)^f}=\Delta_r G_m^\ominus+RT\ln J \tag{2.7}$$

式中 p_G、p_D、p_A、p_F 为系统所处状态(起始状态，但不一定是平衡态)各物质的分压，$p/p^\ominus$ 叫做相对压力，其物理意义就是相对于标准状态的压力。J 称为起始分压商，简称反应商。它的形式、写法和平衡常数完全相同，只是分压项不是平衡状态而是起始状态。R 为摩尔气体常数，其值为 $8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

当上述反应在等温等压条件下达到化学平衡时，则应有 $\Delta_r G_m=0$，此时系统内各物质的相对分压力就是平衡分压力，所以

$$\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln\frac{(p_\text{G}/p^\ominus)_{平}^g(p_\text{D}/p^\ominus)_{平}^d}{(p_\text{A}/p^\ominus)_{平}^a(p_\text{F}/p^\ominus)_{平}^f} \tag{2.8}$$

如令

$$K^\ominus=\frac{(p_\text{G}/p^\ominus)_{平}^g(p_\text{D}/p^\ominus)_{平}^d}{(p_\text{A}/p^\ominus)_{平}^a(p_\text{F}/p^\ominus)_{平}^f} \tag{2.9}$$

则 $K^\ominus$ 就称为该反应的标准平衡常数。对于以相对平衡浓度表示的 $K^\ominus$ 也具有式(2.9)的形式，只是把相对平衡分压换成相对平衡浓度即可。$K^\ominus$ 仅是温度的

函数，其量纲为1，于是式(2.8)又可写成

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus \tag{2.10}$$

应当注意，式(2.10)只是表明标准平衡常数$K^\ominus$与$\Delta_r G_m^\ominus$数值上的等量关系，但绝不能理解为标准状态就是平衡态。

有了式(2.10)，则式(2.7)可写成

$$\Delta_r G_m = -RT\ln K^\ominus + RT\ln J \tag{2.11}$$

由等温方程式可以看出，用$K^\ominus$和J的对比也可以判断反应的方向与限度。即

$J<K^\ominus$　　反应正向自发进行

$J>K^\ominus$　　反应逆向自发进行

$J=K^\ominus$　　反应处于平衡状态

要注意，$K^\ominus$与K_c在数值上是相等的，但量纲不同。而$K^\ominus$与K_p之间则有如下关系：

$$K^\ominus = K_p/(p^\ominus)^{\sum_B \nu_B} \tag{2.12}$$

利用式(2.10)即可由该温度下的标准吉布斯函数变，计算出该温度下的标准平衡常数$K^\ominus$。$K^\ominus$与温度有关。

＊范特霍夫，荷兰化学家，1852年8月30日生于米德尔哈尔尼斯村。在上中学时就对化学感兴趣，常将父母给的零花钱用于购买仪器和药品，进行化学小实验。中学毕业后，父亲希望儿子当律师，而儿子受化学老师的影响，希望当科学家。最后范特霍夫进入了高等工艺学校学习技术。毕业后，范特霍夫又专门学习了数学和物理，为他日后的伟大思想奠定了坚实的基础。1872年，范特霍夫从师化学家凯库勒学习有机化学。后来他完成了划时代的论文，指出凯库勒提出的甲烷分子碳的四个化学键相互垂直，处于一个平面的看法是与实验事实不符合的，只有其中碳的四个化学键在空间等距离分布，形成正四面体结构才是符合实际的，并解释了有机物的旋光异构现象。但这篇以荷兰语撰写的论文并没有引起化学界的注意。第二年，他用法文发表了“空间的分子结构”的论文，第二年又被翻译成德文出版。这才引起化学界的重视，但也引起一些非议。实际上推广范特霍夫新观点的功劳应当归功于他的批评者，其中主要是莱比锡大学的著名化学教授柯贝尔。柯贝尔在批评文章中对范特霍夫的立体化学理论加以痛斥，并使用了尖刻的语言。这样凡是读过批评文章的人，都会对范特霍夫的立体化学概念倍感兴趣，从

而使他的理论得到了广泛的宣传，使他扬名化学界。事实证明他的看法完全正确。他在困难的条件下坚持研究工作18年，建立起立体化学较为完整的体系。1877年25岁的范特霍夫任阿姆斯特丹大学讲师，翌年就任教授，相继完成了有关化学动力学以及稀溶液理论的研究。1901年(49岁)，首届诺贝尔化学奖授予了这位荷兰人。

范特霍夫的成功一是由于他具有较深厚的数学和物理基础，能从定量上和物理学角度探讨化学中有关平衡、化学反应速率等问题。其次，范特霍夫具有丰富的想象力，这与他在大学时主动了解和学习人文科学有关，他认为“在学习自然科学时，观察和想象都是必要的”。

2.4.2 标准平衡常数的计算

利用公式 $\ln K^{\ominus}=-\Delta_r G_m^{\ominus}(T)/RT$，就可以通过 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 计算 $K^{\ominus}$。

例 2.12 试计算反应 $2NO(g) = N_2(g)+O_2(g)$ 在 298 K 和 1 000 K 时的标准平衡常数 $K^{\ominus}$。

解 (1) 298 K 时的标准平衡常数 可利用公式 $\ln K^{\ominus}=-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT$ 求得。该化学反应在 298 K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 前面已经算出，即

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-173.2\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}<0$$

则

$$\ln K^{\ominus}=173.2\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}/(0.008\ 314\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 298\ \mathrm{K})=69.87$$

$$K^{\ominus}=2.2\times 10^{30}$$

可见该反应推动力很大，进行得应该很完全。也就是说，采用让 NO 分解成 N_2、O_2 的方法治理汽车尾气是有可能的。

(2) 1 000 K 时的标准平衡常数 要求 1 000 K 时的标准平衡常数，必须知道 1 000 K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$，这可利用吉布斯方程，$\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 可用 298 K 时的近似值：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^{\ominus}&=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\times\Delta_r S_m^{\ominus}\\&=-180.5\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}-1\ 000\ \mathrm{K}\times(-0.024\ 9\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})\\&=-155.6\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

则

$$\ln K^{\ominus}=155.6\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}/(0.008\ 314\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 1\ 000\ \mathrm{K})=18.72$$

$$K^{\ominus}=1.3\times 10^{8}$$

可见升高温度对这一反应的产率并没有好处。此结论由吉布斯方程式中的 ΔH、ΔS 的符号也可以看出。

其实由式(2.10)和式(2.2)可得到：

$$-RT\ln K^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}$$

$$\ln K^{\ominus}=\frac{-\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT}+\frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{R} \tag{2.13}$$

如对于 T_1、T_2 两个不同温度，分别有

$$\ln K^{\ominus}(T_1)=\frac{-\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT_1}+\frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{R}$$

$$\ln K^{\ominus}(T_2)=\frac{-\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT_2}+\frac{\Delta_r S_m^{\ominus}}{R}$$

两式相减可得

$$\ln\frac{K^{\ominus}(T_2)}{K^{\ominus}(T_1)}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \tag{2.14}$$

式(2.14)是表达平衡常数与温度关系的重要方程式，称为范特霍夫方程式。当已知化学反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 值时，只要测定某一温度 T_1 的平衡常数 $K^{\ominus}(T_1)$，即可利用式(2.14)求另一温度 T_2 的 $K^{\ominus}(T_2)$。如已知在不同温度的 $K^{\ominus}$ 值，则可用上式求反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。

例 2.13　试计算反应 $N_2(g)+3H_2(g) \xlongequal{} 2NH_3(g)$ 在 298 K 和 800 K 时的 $K^{\ominus}$。

解　(1) 298 K 时的平衡常数　前面已经算出 298 K 时氨分解反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}=33.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则其逆反应在 298 K 时 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-33.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，故合成氨反应 298 K 时的标准平衡常数为

$$K^{\ominus}=6.1\times10^5$$

(2) 800 K 时的平衡常数　利用前面氨分解反应的数据，可知合成氨反应的 $\Delta_r S_m^{\ominus}=-198.7\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$\Delta_r H_m^{\ominus}=-92.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，所以该反应

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(800\ \text{K})=-92.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}+800\ \text{K}\times0.198\ 7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=66.76\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

则

$$\ln K^{\ominus}(800\ \text{K})=-\Delta_r G_m^{\ominus}(800\ \text{K})/RT=-10.04$$

$$K^{\ominus}(800\ \text{K})=4.4\times10^{-5}$$

当然我们也可以利用式(2.14)进行计算：

$$\ln\frac{K^{\ominus}(800\ \text{K})}{K^{\ominus}(298\ \text{K})}=\frac{-92\ 200}{8.314}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{800}\right)=-23.35$$

$$\ln K^{\ominus}(800\ \text{K})=-23.35+13.32=-10.03$$

$$K^{\ominus}(800\ \text{K})=4.4\times10^{-5}$$

计算结果表明，温度升高，平衡常数大大减小。可见升高温度对于提高合成氨反应的产率是不利的。

例 2.14　试计算反应 $Fe_2O_3(s)+3CO(g) \xlongequal{} 2Fe(s)+3CO_2(g)$ 在 298 K 和 1 000 K

时的 $K^\ominus$。

解 查表，利用化学反应的标准焓变、标准熵变以及标准吉布斯函数变的计算公式，可以算出 298 K 下该反应

$$\Delta_r H_m^\ominus = -24.74\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S_m^\ominus = 15.4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^\ominus = -29.43\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

再利用吉布斯方程可求 1 000 K 下该反应

$$\Delta_r G_m^\ominus(1\,000\ \text{K}) = -40.14\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

利用式(2.10)可得

$$K^\ominus(298\ \text{K}) = 1.4\times10^5 \quad K^\ominus(1\,000\ \text{K}) = 125.1$$

高炉中实际反应温度要高于 1 000 K，平衡常数将进一步减小。该反应是放热反应，升高温度，平衡应向吸热反应方向移动，平衡常数必然减小。因此，炼铁炉出口含有大量的 CO 是正常的，盲目增加炼铁炉的高度作用不大，但增加炉高可能使反应接近平衡。

在前面三个例子中，例 2.12、例 2.13 和例 2.14 都是放热反应。计算结果表明，升高温度使放热反应的平衡常数减小，即平衡向吸热方向移动；升高温度使吸热反应(如上述三个反应的逆反应)的平衡常数增大，平衡也是向吸热方向移动(即向减弱这种影响的方向移动)。

前面已经提到，化学平衡是一个动态平衡。若环境保持不变，化学平衡则可以维持下去。若环境条件(例如温度、压力和浓度等)发生了改变，则原来的化学平衡可能被破坏，导致反应向某一方向移动，直到在新的条件下建立新的平衡。这种因环境条件改变使反应从一个平衡态向另一个平衡态过渡的过程称为平衡的移动。

为了更好地认识化学反应，使反应向有利的方向移动，了解影响反应平衡移动的规律是十分重要的。

2.4.3 化学平衡的移动——影响平衡的因素

在一定条件下，化学平衡可以移动。前面已经讲过，升高温度，平衡向吸热方向移动；降低温度，平衡向放热方向移动。

浓度和压力也影响化学平衡。改变浓度和压力只能改变平衡点，使平衡向减弱这种改变的方向移动，但不影响平衡常数，这与温度对平衡的影响有着本质的不同。增加压力，平衡向减小压力方向移动；增加参与反应物质的浓度，平衡向减小参与物质浓度的方向移动。例如，生产水煤气的反应

$$\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \xlongequal{\quad} \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$$

其 $\Delta_r H_m^\ominus = 131.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$。对于该反应，增加 $H_2O(g)$ 的浓度，平衡向正反

应方向移动;加大压力,平衡向逆反应方向移动;升温,则平衡向正反应方向移动。

这由等温方程式可以清楚地看出。等温方程式为

$$\Delta_r G_m = -RT\ln K^\ominus + RT\ln J$$

当达到平衡时,$\Delta_r G_m = 0$。

如果改变参与反应的某物质的浓度,则 $J \neq K^\ominus$,$\Delta_r G_m \neq 0$,平衡必然移动。如果增加反应物的浓度,则 $J < K^\ominus$,反应向生成产物的方向(即减少反应物的方向)进行;如果增加产物的浓度,则 $J > K^\ominus$,反应向生成反应物的方向进行。对于气态物质,改变压力如同改变浓度。

1884 年,法国化学家吕·查德里(Le Châtelier)从实验中总结出一条规律,被称为吕·查德里原理。该原理指出:改变平衡系统的条件之一(如温度、压力、浓度等),平衡就向能减弱这个改变的方向移动。它对了解平衡移动是很有意义的。从例 2.13 的合成氨反应可知

$$\Delta_r H_m^\ominus = -92.2\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$\Delta_r S_m^\ominus = -198.7\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$
$$\Delta_r G_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -33.0\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

还可求得其 $K^\ominus(298\ \mathrm{K}) = 6.1 \times 10^5$,$K^\ominus(800\ \mathrm{K}) = 4.4 \times 10^{-5}$。

计算结果表明,升高温度使平衡常数大大降低。这是因为该反应在标准态是一、一型反应,故标准态下低温自发进行而高温不自发进行,即升温对提高产率不利。但温度低时反应速率又太慢,怎么办?实际上,合成氨反应的工业化是综合考虑化学平衡、平衡移动、化学反应速率等多方面的因素,经过反复实验的结果。最早提出可供工业生产的合成氨方法的是德国化学家哈伯*(Harber)。他因氨合成法的重大发明荣获 1918 年的诺贝尔化学奖;他又因第一次世界大战中发明毒气并首开化学战而受到后人(尤其是科学家)的谴责。

肥料是农业之宝,氮肥是植物生长的重要营养成分。19 世纪前,氮肥的主要来源是粪便和有机物副产品,如花生饼、豆饼等,后来又发现产于南美智利的硝石(硝酸钠)也可作为氮肥使用。但天然资源总是有限的,因此在 20 世纪初,在当时德国的工业界,便有了利用在空气中占 80% 的氮来制造氮肥的想法。从反应原理来说,3 份氢和 1 份氮反应可以得到 2 份氨。但这一化学反应实现工业化生产却走过了一条艰苦探索的道路。

从 1901 年开始,哈伯和同事就在实验室中开始了合成氨的实验。他们先是按照传统的方法,让氢气和氮气在常温和常压下进行反应,怎么也得不到氨气(为什么?),后来他们又通过电火花引发该反应(这是哈伯在美国参观时得到的

启示),结果有微量的氨产生。电火花可以产生暂时的高温,那么用强热的方法是否可以得到较多的氨呢? 按照这一思路,他们采取了高温加热的方法。可以预见,实验结果是失败的(为什么?)。19 世纪末和 20 世纪初,化学的新领域——物理化学——的研究取得了巨大进展。可逆反应、化学平衡的概念被提出来了,哈伯由此得到了很大启发,他认识到沿老路走下去是没有希望的,必须从化学平衡的新角度去重新拓展思路。

他们计算了合成氨反应的平衡常数和生产氨的平衡浓度,并了解到在较高温度下该反应的转化率不可能很高,必须改变原有的反应条件。这时哈伯从助手那里得到了一份法国科学院的院刊,上面有一篇文章报道了法国化学家吕·查德里在用高温高压方法合成氨时反应器爆炸的事故。实际上,吕·查德里是第一位研究合成氨反应的科学家。他在 1900 年,根据理论推算认为这一反应能在高压下进行。但他在实验时,不慎在氮、氢混合气中混进了一些空气,以致实验时发生爆炸。他没有查明爆炸的真实原因,就停止了实验。

从吕·查德里的实验中,哈伯受到了启示,决定从加高压和选择高效催化剂入手,提高合成氨反应的产率,实验研究的步伐大大加快了。1909 年 7 月(有的材料说是 1906 年),在 500～600 ℃的高温和 17.5～20.0 MPa 的高压下,以锇-铀为催化剂,终于得到了浓度为 8%的氨,实验取得了有应用价值的突破。哈伯还提出了“循环”的新概念,即将氨冷凝分离出来,而将未反应的氮和氢重新作为原料。实际上,哈伯的几项措施都是很有道理的。加压可以使平衡向产物方向移动,移走产物同样可使平衡向生成产物的方向移动,加热和加催化剂都可提高反应速率。这一反应的实现带来了巨大的经济效益和社会效益。哈伯的合成氨法是 20 世纪初化学的一个重大成功。当时世界人口只有十几个亿,而现在已超过六十亿。在解决生产足够的粮食以养活庞大人口的世界性问题上,哈伯的贡献是巨大的,因此他获得了诺贝尔化学奖。一个看似简单的化学反应,在实现工业化的过程中却经历了许多次的失败。哈伯与他的助手历时好几年,做了两万多次实验,才获得成功,从中也看到了理论的指导作用。

*哈伯出生于德国的一个犹太富商家里,中学毕业后,他曾在卡尔斯鲁厄工业大学预科攻读有机化学。大学毕业后,由于所发表的论文见解独到,德国化学界为之轰动,德国皇家工业科学院破格授予他化学博士学位,当时他年仅 23 岁。1894 年起,哈伯在卡尔斯鲁厄工业大学任教。

在第一次世界大战期间,哈伯变成了一个狂热的民族主义者。1915 年,哈伯向参谋部提出一个灭绝人性的建议:大量使用氯气杀伤“敌人”。哈伯还亲临前线进行指导,犯下了滔天罪行。他的爱妻为此愤而自杀,他也受到了世界爱好和平的科学家和各国人民的强烈谴责。后来,哈伯终于意识到他所

犯下的罪恶，内心十分痛苦。1917 年，他毅然辞去了化学兵工厂的所有职务。

对于哈伯的获奖，科学界争论很大。瑞典科学院认为，哈伯虽然一度为帝国主义所利用，但科学是受制于政治的，哈伯发明合成氨的巨大贡献可以将功补过。实际上，无论怎么说，哈伯的罪行必须受到谴责。这也说明，一个科学家必须要有正确的世界观，高度的责任感，爱国主义和国际主义都是科学家应具备的精神。因为科学发明既可用来造福人类，又可用来毁灭文明。

1933 年，德国纳粹上台，哈伯因是犹太后裔而遭迫害，故而辞职，流亡英国。1934 年初，他受邀担任设在巴勒斯坦的西夫物理化学研究所所长，该研究所是由著名犹太科学家组成的研究机构。起程之际，哈伯不幸病逝于瑞士。

思考题与习题

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 因为 $Q_p=\Delta H$，而 ΔH 与变化途径无关，是状态函数，所以 Q_p 也是状态函数。

(2) 单质的标准生成焓（$\Delta_f H_m^\ominus$）和标准生成吉布斯函数（$\Delta_f G_m^\ominus$）都为零，因此其标准熵也为零。

(3) 对于纯固、液、气态物质而言，100 kPa、298.15 K 是其标准态。

(4) H、S、G 都与温度有关，但 ΔH、ΔS、ΔG 都与温度关系不大。

(5) 等温等压条件下，用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 就可以判断任何一个化学反应的方向。

(6) 化学反应进度可以度量化学反应进行的程度，所谓 1 mol 反应是指各物质按化学反应方程式进行的完全反应。

(7) $K^\ominus$ 与 K_c、K_p 在数值上是相等的，但量纲不一定相同。

(8) $\Delta_r G_m^\ominus>0$，反应不能自发进行，但其平衡常数并不等于零。

2. 选择题（将正确答案的标号填入空格内）：

(1) 下列物理量为状态函数的是____________________。

① T ② p ③ V ④ W ⑤ H ⑥ ΔH ⑦ S ⑧ G

(2) 生产水煤气的反应为 $C(s)+H_2O(g) \longrightarrow CO(g)+H_2(g)$，该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus=131.3\ kJ\cdot mol^{-1}$，则该反应在标准态下__________。

① 低温下正向不自发进行，高温下正向自发进行

② 低温下正向自发进行，高温下正向不自发进行

③ 任何温度下正向都自发进行

④ 任何温度下正向都不自发进行

3. 不用查表，将下列物质按标准熵 $S_m^\ominus$ 值由大到小的顺序排列。

(1) $Si(s)$ (2) $Br_2(l)$ (3) $Br_2(g)$

4. 给出下列过程的 $\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$ 的正负号（或零）：

(1) 电解水生成 H_2 和 O_2 (2) $H_2O(g) \xrightarrow{273\ K} H_2O(l)$

(3) $H_2O(l) \xrightarrow{268\ K} H_2O(s)$

5. SiC 是高温材料，问以硅石(SiO_2)为原料，在标准态和 298 K 时能否制得 SiC?

6. 由二氧化锰制备金属锰可采取下列两种方法：

(1) $MnO_2(s)+2H_2(g) = Mn(s)+2H_2O(g)$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 37.22\ kJ\cdot mol^{-1} \quad \Delta_r S_m^\ominus = 94.96\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

(2) $MnO_2(s)+2C(s) = Mn(s)+2CO(g)$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 299.8\ kJ\cdot mol^{-1} \quad \Delta_r S_m^\ominus = 363.3\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

试通过计算确定上述两个反应在 298 K、标准态下的反应方向。如果考虑工作温度越低越好，则采用哪种方法较好？

7. 汞的冶炼可采用朱砂(HgS)在空气中灼烧：

$$2HgS(s)+3O_2(g) = 2HgO(s)+2SO_2(g)$$

而炉中生成的 HgO 又将按下式分解：

$$2HgO(s) = 2Hg(g)+O_2(g)$$

试估算炉内的灼烧温度不得低于多少时，才可以得到 Hg(g)?

8. 汽车尾气中含有 CO，能否用热分解的途径消除它？

已知热分解反应为 $CO(g) = C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$，该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 110.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r S_m^\ominus = -89.0\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

9. 在 298 K、100 kPa 条件下，金刚石和石墨的标准熵分别为 $2.45\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ 和 $5.71\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，它们的燃烧反应热分别为 $-395.40\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-393.51\ kJ\cdot mol^{-1}$，试求：

(1) 在 298 K、100 kPa 条件下，石墨变成金刚石的 $\Delta_r G_m^\ominus$。

(2) 在上述条件下，石墨和金刚石哪种晶型较为稳定？

10. 计算合成氨反应 $N_2(g)+3H_2(g) = 2NH_3(g)$ 在 673 K 时的标准平衡常数，并指出在 673 K，下列三种情况下反应向何方向进行？

(1) $p(NH_3)=304$ kPa，$p(N_2)=171$ kPa，$p(H_2)=2\ 022$ kPa；

(2) $p(NH_3)=600$ kPa，$p(N_2)=625$ kPa，$p(H_2)=1\ 875$ kPa；

(3) $p(NH_3)=100$ kPa，$p(N_2)=725$ kPa，$p(H_2)=2\ 175$ kPa。

11. 试通过计算说明 1 000 K 时能否用 C 将 Fe_2O_3、Cr_2O_3 和 CuO 中的金属还原出来？

12. 已知 $SiF_4(g)$、$SiCl_4(g)$ 的标准生成吉布斯函数($\Delta_f G_m^\ominus$)分别为 $-1\ 506\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-569.8\ kJ\cdot mol^{-1}$，试通过计算说明为什么 HF(g) 可以腐蚀 SiO_2，而 HCl(g) 不能？

13. 试通过计算说明，为什么用 $BaCO_3$ 热分解制取 BaO，反应温度要在 1 580 K 左右，而将 $BaCO_3$ 与炭黑或碎炭混合，按以下反应：

$$BaCO_3(s)+C(s) = BaO(s)+2CO(g)$$

则所需温度可显著降低。已知 $BaCO_3(s)$ 和 BaO(s) 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别是 $-1\ 216\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-548.1\ kJ\cdot mol^{-1}$；$S_m^\ominus$ 分别是 $112\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ 和 $72.09\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

第三章　化学反应速率

从热力学的角度来分析，我们前面提到的汽车尾气的治理反应是可能的，而且推动力很大，进行得也应很完全，那为什么还要治理呢？这是因为反应速率太慢。对于合成氨反应，本来升温对反应的产率不利，为什么实际生产中还要在600 ℃下进行呢？这也是为了加快反应速率，使反应真正能够实现。有关反应速率的问题是化学动力学研究的对象。

化学反应的速率（快慢）千差万别。例如，炸药的爆炸、水溶液中的酸碱反应、沉淀反应、照相底片的感光反应等几乎瞬间完成，而反应釜中乙烯的聚合速率按小时计，室温下塑料的老化速率按年计，地壳内煤或石油的形成要经过几十万年的时间。我们前面讲的汽车尾气 NO 的治理反应，虽然从热力学角度考虑能自发进行，而且推动力很大，反应可以很完全，但速率慢到不可察觉的程度。反应速率的大小，主要决定于反应的本质，但也受浓度（或压力）、温度、催化剂以及辐射等因素的影响。

3.1　化学反应速率的表示

化学反应速率过去定义为浓度随时间的变化率，因使用不便，目前定义为：单位体积的反应系统中，反应进度随时间的变化率，用符号 v 表示。对于反应

$$a\mathrm{A}+f\mathrm{F}=g\mathrm{G}+d\mathrm{D} \tag{3.1}$$

化学反应速率的定义式为

$$v=\frac{1}{V}\cdot\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \tag{3.2}$$

即用单位时间单位体积内化学反应进度来定义反应速率。式中 V 为系统的体积，v 的常用单位是 $\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}$。

由

$$\mathrm{d}\xi=\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\nu_\mathrm{B}}$$

反应速率的定义式也可写成

$$v=\frac{1}{\nu_B}\frac{dn_B}{Vdt} \tag{3.3}$$

对于液相反应和在等容容器中进行的气相反应，系统的体积恒定，则有 $c(B)=\frac{n_B}{V}$[c(B)代表 B 物质的浓度]，故式(3.3)可写成

$$v=\frac{1}{\nu_B}\frac{dc(B)}{dt} \tag{3.4}$$

需要注意的是，式(3.3)、式(3.4)中的化学计量数 ν_B 的取值，仍是产物取正，反应物取负。这样可以保证化学反应速率总是正值。

显然，按照化学反应速率的这种定义方法$\left(对比过去的 v=\pm\frac{dc}{dt}\right)$，无论用哪种物质的物质的量的变化来表示反应速率，其结果都是一样的。但由于反应进度和化学计量数有关，所以在表示化学反应速率时，必须写明相应的化学反应方程式。

由化学反应速率的定义，可知测定反应速率的一般方法。

3.2 化学反应速率的测定

要测量反应速率，可测量不同时间某一反应物(或产物)的浓度，绘制浓度随时间的变化曲线，从中求出某一时刻曲线的斜率($dc(B)/dt$)，此斜率再乘以 ν_B^{-1} 即为该反应在此时的反应速率。

反应速率测量的关键是能够准确地测定反应物(或产物)的浓度和对应的时间。但因为在反应系统未达到平衡之前，系统中各物质的浓度时刻都在变化，这就给反应速率的测定带来一定困难。浓度的测定一般有化学法和物理法两大类。化学法(通常采用滴定法)一般用于液相反应，但这种方法在某时刻从系统取出欲测样品的同时，必须使该反应立即停止进行(如用降温、稀释、加阻化剂等方法)，确保样品中被测物质的浓度为取样时的浓度。但这种方法不仅操作麻烦，误差也较大。因此常用与系统浓度有关的物理性质(如压力、体积、旋光度、折射率、电导、颜色和光谱等)进行快速测定或连续测定。如对 H_2O_2分解反应，实际上用量气管测定 O_2体积随时间的变化，然后计算 O_2的生成量及 H_2O_2的分解量。无论采用哪种方法，都要求在反应过程中，浓度和时间的对应性要准确。

对于反应速率很快的反应，用传统的滴定法是不行的，必须采取快速分析方法。现在激光的采用已使观测的时间标度降至 1 ps(10^{-12} s)。总之，反应速率

的测定要根据具体情况出发，采用合适的方法，才能得到满意的结果。

研究反应速率变化规律的目的，就在于加速或控制有利反应的发生，抑制或避免不利反应(如金属腐蚀、危险品爆炸等)的发生。因此了解影响化学反应速率的因素就非常重要了。

3.3 影响化学反应速率的因素

[演示实验] 神奇的催化剂

取三个吸滤瓶，在侧面出口处分别接上三个未充气的气球。向三个吸滤瓶中分别加入一定量 H_2O_2，然后向其中两个吸滤瓶中分别加入少量 Fe 粉和 MnO_2 粉，迅速用橡皮塞将瓶口塞紧，观察三个气球的变化情况。由此可得出什么结论？

3.3.1 浓度对反应速率的影响

浓度影响反应速率这是中学已经讲过的内容，但没有给出定量关系。19 世纪中期，挪威化学家总结出了质量作用定律，该定律只适用于元反应。

1. 元反应

直接作用一步完成的简单反应称为元反应(或称基元反应)。而一般的化学反应都是要经过若干个简单反应步骤才能完成的。组成总反应的一系列元反应的步骤称为反应历程或反应机理。反应机理的确定必须经过实验来判断和检验。

2. 质量作用定律

大量实验证明，在给定温度条件下，对于元反应，反应速率与各反应物的浓度的幂乘积成正比，其中各浓度的方次为反应方程式中相应组分的化学计量数。这就是质量作用定律，其相应的数学表达式称为速率方程式。对于元反应

$$aA + fF \xlongequal{} gG + dD$$

其速率方程式为

$$v = \frac{1}{\nu_B}\frac{dc(B)}{dt} = k[c(A)]^a[c(F)]^f \tag{3.5}$$

式中，k 称为速率常数。温度一定，反应速率常数为一定值，与浓度无关。当所有反应物的浓度均为单位浓度时，k 在数值上等于反应速率 v，它体现反应本身的属性。k 值越大，表明给定条件下该反应速率越大。

3. 反应级数

对于一般化学反应(不一定是元反应) $aA + fF \xlongequal{} gG + dD$，由实验数据

得出的经验速率方程，一般也可写成与式(3.5)相类似的幂乘积形式：

$$v=\frac{1}{\nu_B}\frac{dc(B)}{dt}=k[c(A)]^{\alpha}[c(F)]^{\beta} \tag{3.6}$$

式中各浓度的方次 α 和 β，分别称为反应组分 A 和 F 的反应分级数，量纲为 1。反应总级数(简称反应级数) n 为各组分反应分级数的代数和：$n=\alpha+\beta$。反应级数的大小表示浓度对反应速率影响的程度，级数越大，则反应速率受浓度的影响越大。

元反应的级数都是简单的整数(如可为一级或二级等)，而对于非元反应的级数可以是整数、分数或负数等。反应级数、反应分级数必须通过实验确定。

化学反应按反应级数可分为一级、二级、三级以及零级反应等。各级反应都有特定的浓度-时间关系。确定反应级数是研究反应速率的首要问题。现分别讨论各级反应的特点，并着重讨论一级反应。

4. 一级反应

一级反应(反应速率与反应物浓度的一次方成正比)较为常见，也比较简单。如放射性同位素的衰变、一些热分解反应以及分子重排反应等多属于一级反应。

(1) 一级反应的速率方程 对于任何一个一级反应：B ⟶ 产物，其速率方程表达式为

$$v=\frac{1}{\nu_B}\frac{dc(B)}{dt}=-\frac{dc(B)}{dt}=kc(B)$$

即

$$-\frac{dc(B)}{c(B)}=k\,dt$$

两边积分

$$\int_{c(B)_0}^{c(B)_t}-\frac{dc(B)}{c(B)}=\int_0^t k\,dt$$

得

$$\ln\frac{c(B)_t}{c(B)_0}=-kt \qquad 或 \qquad \lg\frac{c(B)_t}{c(B)_0}=-\frac{kt}{2.303} \tag{3.7}$$

式中：$c(B)_0$ 为反应物的初始浓度(即 $t=0$ 时的浓度)，$c(B)_t$ 为反应物在 t 时刻的浓度。

(2) 一级反应的特征 根据式(3.7)可概括出一级反应的特征：

① $\ln c(B)_t$ 与 t 呈直线关系，直线的斜率为 $-k$。利用这一特点，可以测定反应级数。即利用测得的不同时间的 $c(B)_t$，作 $\ln c(B)_t$ 随时间的变化曲线，如是直线即为一级反应。这种方法称为作图法。

另一种确定是否为一级反应的方法是尝试法。即将测得的不同时间的 t 与 $c(B)_t$ 代入式(3.7)，计算出速率常数 k，如都得到同一个 k，则说明是一级反应。

上述两种方法是较常用的确定反应级数的方法，对于其他级数的反应同样适用。

② 半衰期（反应物消耗一半所需的时间，用 $t_{1/2}$ 表示）与反应物的初始浓度无关，而与速率常数成反比（原因读者可以自己证明），即

$$t_{1/2}=\frac{0.693}{k} \tag{3.8}$$

放射性同位素衰变掉一半数量（或放射性活度减少到一半）所需的时间称为该放射性元素的半衰期，它是放射性同位素的一种特征常数。例如 ^{235}U 的半衰期为 8×10^{8} a，^{223}Fr（钫）的半衰期为 22 min，^{14}C 的半衰期为 5 730 a 等。某些放射性同位素的衰变可以作为估算化石、矿石、陨石以及地球年龄的基础。如 ^{238}U 通常用于陨石和矿石年龄的估算，^{14}C 用于确定考古学发现物和化石的年龄。1947—1949 年间美国科学家利比（Libby）因研究用 ^{14}C 确定地质和考古来源物质的地质年代的贡献而获得了 1960 年诺贝尔化学奖。

例 3.1 从考古发现的某古书卷中取出的小块纸片，测得其中 $^{14}_{6}$C/$^{12}_{6}$C 的比值为现在活的植物体内 $^{14}_{6}$C/$^{12}_{6}$C 比值的 0.795 倍，试估算该古书的年代？已知 $^{14}_{6}$C 的半衰期为 5 730 a。

解 提示：所有活的生物有机体均保持恒定的 $^{14}_{6}$C/$^{12}_{6}$C 比值，而当生物有机体死亡后停止摄取碳水化合物，则 $^{14}_{6}$C 的含量随 $^{14}_{6}$C 的衰变而减少。假设题中给出的比值正比于 $^{14}_{6}$C 浓度的变化（$^{14}_{6}$C 的衰变反应为 $^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N}+{}^{0}_{-1}\mathrm{e}$）。

因为放射性衰变反应是一级反应，则有

$$k=\frac{0.693}{t_{1/2}}=\frac{0.693}{5\ 730}=1.21\times10^{-4}\ \mathrm{a}^{-1}$$

而 $c(\mathrm{B})_t=0.795c(\mathrm{B})_0$，所以有

$$1.21\times10^{-4}t=\ln\frac{c(\mathrm{B})_0}{c(\mathrm{B})_t}=\ln 1.26$$

$$t=1\ 910\ \mathrm{a}$$

所以，该古书是约一千九百多年前的遗物（从发现时算起）。

估算陨石和矿石的年龄、确定考古学发现物和化石的年龄，也是用类似的方法。

^{235}U 符号中，左上角的数字等于原子核的质量数——即组成核的质子和中子数的总和。具有确定电荷数 Z 和中子数 N 的原子核所对应的一类原子叫核素，常用符号 $^{A}_{Z}$X 表示，其中 X 为元素符号，左上角 A 表示核的质量数，左下角 Z 为原子序数。$^{235}_{92}$U 就是铀的一种核素。原子序数相同、质量数不同的核素称为同位素，它们在周期表中占据同一位置。例如氢有三种同位素 ^{1}H、^{2}H、^{3}H。同位素的核外电子数相同，物理化学性质相近，但核性质的差别可能很大。如 ^{3}H 能发射 β 射线，而 ^{1}H、^{2}H 却是稳定核素。

迄今已发现的核素共有2000多种，其中稳定核素只有270余种。不稳定的原子核能自发地放射出射线变成另一种原子核，这种过程称为核衰变。这些核能自发地放射出射线的性质称为放射性。具有这种特性的核素称为放射性核素，不具有这种性质的核素称为稳定核素。核衰变是放射性核素的特征核性质，在一般情况下，不受外界条件如温度、压力、电磁场等的影响。

核衰变可根据其放射出的射线性质进行分类，常见的有：α衰变、β衰变和γ跃迁。α衰变放出α粒子——氦核；β衰变放出的是电子；γ跃迁放出的是γ光子。

例3.2 化学反应 $2H_2O_2(l) = 2H_2O(l) + O_2(g)$ 为一级反应，其速率常数 $k = 0.041\ min^{-1}$。

(1) 若 H_2O_2 起始浓度 $c_0 = 0.500\ mol \cdot L^{-1}$，问反应10 min时浓度 c 是多少？

(2) H_2O_2 在溶液中分解一半需多少时间？

解 (1) 将有关数据代入 $\ln \frac{c(B)_0}{c(B)_t} = kt$，得

$$\ln \frac{0.500}{c(B)_t} = 0.041\ min^{-1} \times 10\ min$$

则

$$c(B)_t = 0.332\ mol \cdot L^{-1}。$$

(2) 根据 $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$，则 $t_{1/2} = \frac{0.693}{0.041\ min^{-1}} = 16.9\ min$。

H_2O_2（过氧化氢）是一种重要的氧化剂，在医药上（3%的 H_2O_2）用作消毒杀菌剂，在工业上广泛用于漂白织物、纸浆、皮革、油脂等（市场上销售的漂白水中就有过氧化氢）。H_2O_2 还大量用于制造化学药品和化工产品。

5. 其他级数的反应

凡反应速率与浓度无关（即与浓度的零次方成正比）的均属零级反应。高压下一些气体在金属催化剂上的分解是典型的零级反应。例如氧化亚氮在细颗粒金表面的热分解反应：

$$N_2O(g) \xrightarrow{Au} N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

其速率方程为

$$v = k[c(N_2O)]^0 = k$$

由速率方程可见，N_2O 的分解反应以匀速进行，与反应物的浓度无关。

元反应 $NO_2(g) + CO(g) = NO(g) + CO_2(g)$ 的速率方程为

$$v = kc(NO_2)c(CO)$$

所以该反应是一个二级反应。

三级反应比较少见，其中 NO 被 O_2氧化的反应比较重要：

$$2NO(g)+O_2(g) = 2NO_2(g)$$

该反应的速率方程为

$$v=k[c(NO)]^2c(O_2)$$

对于非元反应，反应级数就比较复杂了。反应级数既可以是正整数，也可以是零、分数，甚至是负数。如

$$H_2(g)+Cl_2(g) = 2HCl(g)$$

该反应的速率方程为

$$v=kc(H_2)[c(Cl_2)]^{1/2}$$

该反应为 3/2 级反应。而某些金属在空气中被氧化（生锈）生成氧化膜，膜越厚则膜的生长速率越慢，这是负一级反应，即所谓的“生锈越严重的金属越不容易再生锈”。有的反应甚至无法说出其反应级数，这正说明化学反应机理的复杂性。

3.3.2 温度对反应速率的影响

温度是影响化学反应速率的重要因素，温度对反应速率的影响是通过速率常数 k 来体现的。一般来说，无论是吸热反应还是放热反应，温度升高反应速率都加快。根据实践，范特霍夫归纳出一个经验规律：对一般反应，常温下温度每升高 10 K，反应速率常数大约增为原来的 2～4 倍，即$\frac{k_{T+10\,K}}{k_T}=2\sim4$。

1. 阿仑尼乌斯公式

1889 年瑞典的科学家阿仑尼乌斯*（Arrhenius）总结了大量实验数据，得出了著名的阿仑尼乌斯公式。它反映了反应速率常数与温度的定量关系：

$$k=Ae^{-E_a/RT} \tag{3.9}$$

式中的 A 是指前因子；E_a是反应的活化能，单位是 kJ·mol^{-1}。A 与 E_a都是非常重要的动力学参量，均可由实验求得。当反应的温度区间变化不大时，E_a和 A 都不随温度改变，是反应的特性常数。由于 E_a在指数位置，所以它对 k 的影响很大。

阿仑尼乌斯公式的微分表达式为

$$\frac{d\ln k}{dT}=\frac{E_a}{RT^2} \tag{3.10}$$

若温度变化范围不大，E_a 可作为常数，将上式积分，温度 T_1 时的速率常数为 k_1，温度 T_2 时的速率常数为 k_2，则得阿仑尼乌斯公式的定积分表达式：

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right) \tag{3.11}$$

利用式(3.11)可以进行许多有关计算。例如，对于某一反应，若已知反应的活化能及某一温度的速率常数，则可求另一温度的速率常数；而如能测得两个不同温度下的速率常数，则可以利用该式求反应的活化能等。

例 3.3 在 28 ℃时，鲜牛奶约 4 h 变酸（即牛奶变质）；但在 5 ℃的冰箱里，鲜牛奶可保持 48 h 才变酸。设牛奶变酸的反应速率与变酸时间成反比，试估算牛奶变酸反应的活化能和温度由 18 ℃升至 28 ℃牛奶变酸反应速率变化的倍数？

解 (1) 反应的活化能 按题意 $T_1=278\ \text{K}$，$T_2=301\ \text{K}$，而 $\frac{v_2}{v_1}=\frac{k_2}{k_1}\approx\frac{t_1}{t_2}=\frac{48}{4}$，又因为

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right)$$

即

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a(301\ \text{K}-278\ \text{K})}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times278\ \text{K}\times301\ \text{K}}\approx\ln\frac{48}{4}=2.485$$

求得

$$E_a\approx75\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 反应速率变化倍数

$$\ln\frac{v_2}{v_1}=\frac{75\,000\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\times(301\ \text{K}-291\ \text{K})}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times291\ \text{K}\times301\ \text{K}}=1.03$$

故 $\frac{v_2}{v_1}\approx2.8$。

所以牛奶变酸反应的活化能约为 75 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$（活化能较小，所以牛奶比较容易变酸），28 ℃时变酸反应速率是18 ℃时的 2.8 倍，其结果与范特霍夫经验规律一致。

* 阿仑尼乌斯(1859—1927)是瑞典物理化学家，上述阿仑尼乌斯公式是他在 1889 年(30 岁)提出来的。但他更大的贡献是在电解质溶液的电离理论上，并因此获得 1903 年诺贝尔化学奖。阿仑尼乌斯 24 岁时，在他的博士论文中首次提出，电解质分子在水溶液中会解离，而不需要电流。这一观点与当时流行的观点相反，完全超出了当时学术界的认识，因此在论文答辩时引起他所在的乌普萨拉大学一些知名教授的不满。答辩结果，论文只得了 4 等，而答辩得了 3 等。最后考虑该论文的思想新颖，论文的实验部分数据丰富可靠，才算勉强通过。由于论文成绩低，不能在母校(是瑞典最有名的大学)任教，当然也不能

在国内其他学校任教。为此,他把论文的复印件寄给了国外的一些著名化学家,其中包括德国化学家奥斯特瓦尔德和荷兰化学家范特霍夫。他们对阿仑尼乌斯的观点非常支持,奥氏于1884年还亲自到瑞典会见他。后来阿仑尼乌斯离开了乌普萨拉,来到了奥斯特瓦尔德身边。两人相互合作,奥氏帮助他继续进行电离理论的研究。阿仑尼乌斯于1887年发表了完整的电离理论论文,但一些科学家仍持怀疑态度(其中包括门捷列夫),只是由于奥氏和范氏的一贯支持,加上两人的崇高威望,电离学说才逐渐被人们所接受。直至1903年他获得诺贝尔化学奖后,争论才宣告结束。

阿仑尼乌斯成名后,外国科研机构和大学争相请他去工作,并答应给予高薪报酬,甚至授予他勋爵。但当他得知瑞典国王表示瑞典离不开他时,他谢绝了这些邀请,而担任了斯德哥尔摩诺贝尔物理化学研究所所长。

2. 温度对反应速率影响的其他类型

除大多数反应 k 与 T 的关系符合阿仑尼乌斯公式外,还有一些其他形式,如图3.1所示。

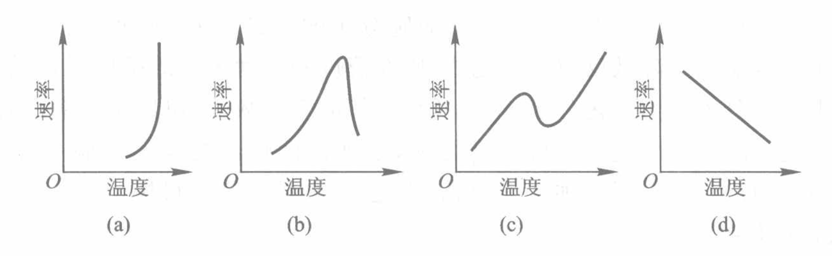


图3.1 反应速率与温度关系的各种类型

图3.1中,(a)为爆炸反应。当达到一定温度极限时,反应速率突然增大。(b)为酶催化反应。温度太高或太低都不利于生物酶的活性;某些受吸附速率控制的多相催化反应,也有类似的情况。(c)为某些含碳化合物的氧化反应等。可能是由于温度升高时,副反应产生较大影响,而使得温度与速率的关系复杂化。(d)为NO与 O_2 生成 NO_2 的反应,温度升高反应速率反而下降。

3.3.3 反应的活化能和催化剂

1. 活化能的概念

按照碰撞理论,发生反应的分子必须发生碰撞。但若是每一次碰撞都能引起化学反应的话,几乎任何气体反应都会在瞬间完成。但实际上只有那些具有比平均能量高得多,且以合适的方位相互碰撞的分子才能引起反应。能起反应

的碰撞称为有效碰撞，能发生有效碰撞的分子称为活化分子。活化分子所具有的最低能量与反应物分子的平均能量之差称为活化能。活化能越高，活化分子数越少，反应速率越慢。活化能的大小取决于反应的本性，它是决定化学反应速率的内在因素。活化能小于 40 $kJ \cdot mol^{-1}$ 的反应，其反应速率非常快，反应可瞬间完成；活化能大于 400 $kJ \cdot mol^{-1}$ 的反应，其反应速率非常慢。前面提到的汽车尾气 NO 治理反应的活化能为 611 $kJ \cdot mol^{-1}$，因此察觉不到该反应的进行。

2. 加快反应速率的方法

从活化分子和活化能的观点来看，凡能增加单位体积内活化分子总数的方法都可以使反应速率加快。具体有以下方法：

(1) 增大浓度(或气体压力) 增大浓度或气体压力，即增加单位体积中活化分子的总数(但活化分子的百分数并没有增加)。用这一种方法加快反应速率的效果是有限的。

(2) 升高温度 增加了活化分子的百分数，从而增大了单位体积中活化分子的总数，当然也会增加单位时间内分子碰撞的次数(次要影响)。此法在一定温度范围内是很有效的。但是高温既耗能，又会增加设备投资，有时还会降低产率，且生成物可能不稳定或引发负反应而影响产率或纯度。

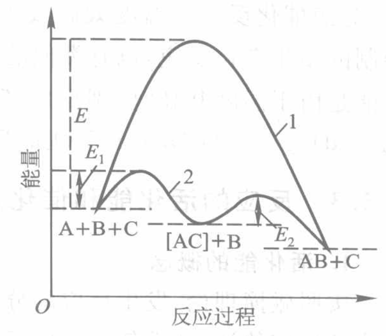
(3) 降低反应活化能 常温下反应物分子的能量不大，活化分子百分数通常很小。若能设法降低反应的活化能，则在温度和浓度不变的条件下，就能有效地使更多的分子成为活化分子，增加活化分子的百分数，加快反应速率。通常可用加催化剂改变反应途径来降低活化能，正如前面做过的演示实验一样，加入 MnO_2 粉者反应速率最快，加入 Fe 粉者次之，未加催化剂者最慢。

3. 催化剂

催化剂(又称触媒)是能显著改变反应速率，而本身的组成、质量和化学性质在反应前后保持不变的物质。凡能加快反应速率的催化剂叫正催化剂，能减慢反应速率的催化剂叫负催化剂。通常所说的催化剂一般指的是正催化剂。催化剂的主要特征是：

(1) 降低反应的活化能(见图 3.2)。

(2) 只能缩短平衡到达的时间，而不能改变平衡状态(原因请读者自己考虑)。即催化剂能同时加快正、逆反应速率，但只能用于热力学认为有可能进行的反应，却不能实现热力学认为不能自发进行的反应。



1—无催化剂 2—有催化剂

图 3.2 催化剂对活化能的影响

(3) 有特殊的选择性。某一种催化剂往往只能对某一反应有催化作用。例如，以水煤气($CO + H_2$)为原料，使用不同催化剂

(配以不同的反应条件)可以得到不同产物:甲醇、甲烷、合成汽油(烷烃和烯烃混合物)或固体石蜡等。

(4) 少量杂质常能强烈地影响催化活性。能增强催化剂活性的物质叫做助催化剂,如在合成氨时,在铁催化剂中加少量 K、Ca、Al 等的氧化物作为助催化剂。能使催化剂的活性和选择性降低或消失的物质叫做催化毒物,如 S、N、P 的化合物(例如 CS_2、HCN、PH_3 等)以及某些重金属(例如 Hg、Pb 等)。

酶是动植物和微生物产生的具有高效催化能力的蛋白质。生物体内的化学反应,几乎都是在酶的催化作用下进行的。酶的相对分子质量为 $10^4 \sim 10^6$,酶催化比一般催化反应更具特色:

① 用量少而催化效率高。酶与一般催化剂一样,虽然在细胞中相对含量很低,却能使一个慢速反应变成快速反应。

② 具有高度的选择性。如尿素酶只能催化尿素 $(NH_2)_2CO$ 水解为 NH_3 和 CO_2(在溶液中只含有尿素酶千万分之一),但不能催化尿素的取代物水解。每种酶能催化一种反应,这就是酶作用的专一性。已知的酶有水解酶、异构化酶、胃酶、氧化还原酶等 2 000 多种。

③ 所需要的反应条件温和。如某些植物内部的固氮酶在常温常压下,能固定空气中的氮并将其转化为氨,而以铁为催化剂的工业合成氨则需要高温高压。但值得注意的是酶易失活。一般的催化剂在一定条件下会因中毒而失去催化能力,而酶却较其他催化剂更加脆弱,更易失去活性。

由于酶催化具有许多优点,使化学模拟生物酶成为催化研究的活跃领域。如固氮和光合作用的模拟都有十分重要的意义。

3.4　影响多相化学反应速率的因素

以上讲的影响反应速率的因素都是针对均相(相是指物理性质和化学性质完全相同的均匀部分)反应系统的。而对于多相反应系统,除了上述的影响因素外,还有一些其他影响因素。以气固反应为例,由于反应物质处于不同的气-固两相,反应是在相界面进行,因此多相反应的速率和相界面面积的大小有关。界面面积越大,反应速率越快。例如,磨细的煤粉与空气的混合物不但燃烧迅速,而且还会发生爆炸。影响多相反应速率的另一个重要因素是扩散作用。只有通过扩散反应物才能不断地到达界面,产物才能不断地离开界面。在相界面面积与扩散这两个影响因素中,往往扩散作用显得更为重要。在实验室和实际生产中,为了提高有固相参与的反应速率,总要从界面和扩散两个方面来改善反应条件。例如,在煤燃烧时,先将其粉碎以扩大反应的界面,再通过鼓风加快反应物和产物的扩散,从而大大加快煤燃烧反应速率。

除了上述两个主要影响因素外，还有一些其他影响因素。如对固气、固液反应而言，反应物或产物在固体表面的吸附或脱附速率也同样影响反应速率等。

当多相系统中有纯态物质参加反应时，反应速率与纯态物质的浓度无关（纯态物质本身的浓度可视为常数），因此速率方程式中不包含纯态物质浓度。如碳的燃烧反应

$$C(s)+O_2(g) = CO_2(g)$$

在一定分散度和一定温度等条件下，其燃烧速率只与氧的分压或浓度成正比

$$v=kp(O_2)$$

3.5 链 反 应

实验表明，许多化学反应的机理是十分复杂的，往往不是由反应物一步就获得生成物，而是通过很多步的由不稳定中间物组成的元反应完成的，其中常见的是以链反应方式进行。

链反应只要用热、光或引发剂等引发，它们就会以链锁式方式进行，这类反应称为链反应。它的特点是反应一旦开始，便会因为活泼中间产物（自由基或原子）的交替产生和消失，使反应像链条一样传递下去。如 H_2 和 Cl_2 的气相反应就是链反应。此外，如高分子单体的聚合、石油的裂解、一些有机物的热分解以及爆炸等反应都与链反应有关。根据链传递方式的不同，可将链反应分为直链反应和支链反应。但不管链传递的方式如何，所有的链反应都是由链的引发、链的传递和链的终止三个基本步骤组成。

3.5.1 直链反应

H_2 与 Cl_2 的气相反应总的反应方程式为

$$H_2(g)+Cl_2(g) = 2HCl(g)$$

其链反应的传递过程按以下方式进行。

① 链的引发：Cl_2 分子获得能量产生自由基 Cl·：

$$Cl_2+M \longrightarrow 2Cl\cdot+M$$

$Cl_2(g)$ 分子在光照或电火花的引发下，Cl—Cl 键断裂，生成化学性质非常活泼的自由基 Cl·。M 是惰性物质，它包括器壁或不参加反应的物质等，只起传递能量的作用。

这是自由基的引发步骤。

② 链的传递：自由基 Cl·与 H_2 作用生成新的分子 HCl 和新的自由基 H·，

再通过自由基 Cl·和 H·的交替生成和消失,使反应传递下去,故链的传递包括以下元反应：

$$Cl\cdot + H_2 \longrightarrow HCl + H\cdot$$
$$H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot$$
$$\vdots \qquad \vdots$$

这是自由基的传递步骤。

③ 链的终止：自由基 Cl·(或 H·)将能量传递给器壁或其他未参与反应的物质而失去活性,使链反应终止：

$$Cl\cdot + Cl\cdot + M \longrightarrow Cl_2 + M$$

这是自由基的销毁步骤。

直链反应机理的特点是：在链传递的元反应中,产生的新自由基和消耗的自由基数目相等,即在链传递过程中没有自由基的积累,这就是直链反应。

3.5.2 支链反应

支链反应和直链反应不同,它可以用下面的传递方式来表示：

链的引发 $\qquad A \longrightarrow R\cdot$

链的传递 $\qquad R\cdot + A \longrightarrow aR\cdot + P$

$\qquad\qquad \vdots \qquad \vdots$

链的终止 $\qquad R\cdot \longrightarrow$ 销毁

其中,R·表示自由基。在链传递的过程中,产生的自由基数目比销毁掉的多,即 $a>1$ 的链反应称为支链反应。图 3.3 是 $a=2$ 的支链反应示意图。显然,要控制支链反应的速率,及时销毁自由基是关键。自由基的销毁可有两条途径,一是自由基与器壁碰撞失去活性,这称为壁面销毁;二是自由基在气相中互相碰撞,或与惰性气态物质分子相撞失去活性,这称为气相销毁。许多氧化还原反应常因不能及时销毁自由基而导致爆炸。氢和氧的反应就是一个支链反应,图 3.4 是它的爆炸半岛图。当 H_2 和 O_2 以化学计量比 2:1 混合时,温度和压力处在图的爆炸区就会发生爆炸。由图可见,在 400 ℃以下时,H_2 和 O_2 的反应比较平稳,不会发生爆炸;在 600 ℃以上时,在任何压力下几乎都能发生爆炸;而在 400～600 ℃这一温度区间,是否发生爆炸,要看所处的压力而定。当压力在第一爆炸限以下时,反应系统的压力很低,自由基很容易扩散到器壁上,此时自由基在壁面上的销毁速率大于支链反应生成它的速率,减少了链的传递者,反应进行较慢,不会发生爆炸。当压力处于第一爆炸极限和第二爆炸极限之间时(处于爆炸区),支链反应速率加快,自由基产生速率大于在壁面上的销毁速率就会发

生爆炸。当压力升至第二爆炸限与第三爆炸限之间时(也是无爆炸区),此时由于系统内分子的浓度较高,自由基容易通过与其他分子的碰撞,导致自身的气相销毁,结果自由基的销毁速率又大于支链反应生成它的速率,反应又进入慢速区,所以不会发生爆炸。当压力达到第三爆炸界限以上时,反应又进入了爆炸区。这是因为此时系统中发生的是放热反应,而实际上此时混合气体的密度已经很大,难以向环境散热,这将使反应混合物的温度升高,反应速率加快,进而使温度再升高,压力急剧增加。这样恶性循环的结果,使系统发生了爆炸,这种爆炸称为热爆炸。

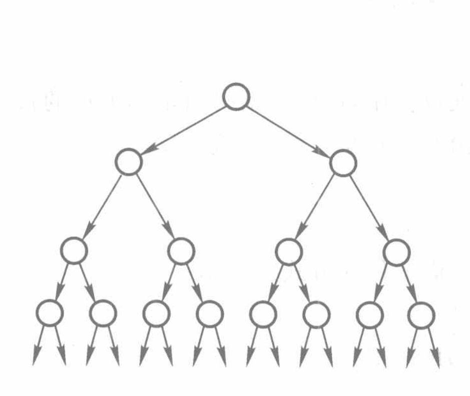


图 3.3 支链反应示意图

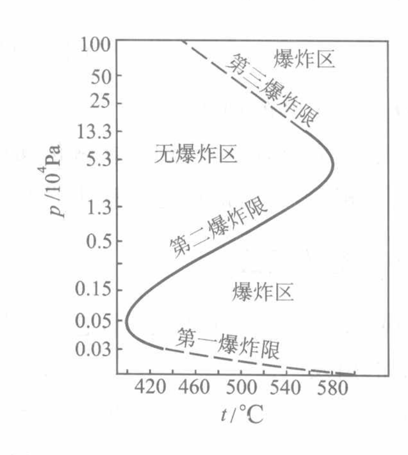


图 3.4 H_2与O_2混合物(2:1)爆炸界限

除了温度和压力以外,混合气体的组成也是影响爆炸的重要因素。例如,实验测得在空气中 H_2的体积分数在4%以上和74%以下时都可能发生爆炸,这两个数值分别称为氢在氧中的爆炸低限和爆炸高限。

很多可燃性气体都有一定的爆炸界限,表 3.1 列出了工业上及实验室中常见的一些可燃性气体的爆炸界限。

表 3.1 几种物质在空气中的爆炸界限

物质	在空气中的爆炸界限:体积分数/%		物质	在空气中的爆炸界限:体积分数/%	
	低限	高限		低限	高限
H_2	4.1	74	C_3H_8	2.4	9.5
NH_3	16	27	C_4H_{10}	1.9	8.4
CO	12.5	74	C_3H_6	2	11
CH_4	5.3	14	C_6H_6	1.4	6.7
C_2H_6	3.2	12.5	$(CH_3)_2CO$	2.5	13

以上的讨论是属于研究大量分子行为的宏观反应动力学。而为了进一步弄清楚反应的真实过程,需要在微观的分子层次上了解元反应的过程和机理。因为元反应一般是在非常短的时间里完成的,所以也就需要有在很短的时间里观测化学反应进行过程的手段。

从宏观上去解释化学反应,无法完整描述化学反应中分子的真实变化过程。这是因为宏观上的描述都是大量分子的平均行为。分子反应动力学这一新领域的出现,就是试图通过先进的物理、化学、光学以及光电子学等手段,弄清分子在反应过程中的变化机理和中间体的变化情况,从而为更准确地了解和控制化学反应的方向和产物提供基础性依据。

要彻底明白反应的真实过程,必须了解分子内部的能量传递、反应物和生成物的能量状态,以及过渡态的真实情况。但是这些过程实际发生的时间往往是在皮秒(10^{-12} s)和飞秒(10^{-15} s)的量级。所以要想实现对反应过程的检测,必须使用脉宽在飞秒级的激光脉冲去研究反应。

科学的发展总是依赖着技术的进步。在 1960 年第一台红宝石激光器出现以后的 20 年里,激光脉冲宽度从纳秒(10^{-9} s)逐渐缩短。1981 年出现的染料激光器,产生了 6 fs(6×10^{-15} s)的超短激光脉冲。从那时起就有许多科学家开始了利用飞秒激光器研究各种超快过程的工作。20 世纪 90 年代以来,更加稳定和容易使用的全固体超快掺 Ti 蓝宝石固体飞秒激光器逐渐取代染料激光器,使飞秒化学、物理和生物学的研究工具更加前进了一步,实现了科学发展的必要性与概念上、技术上可能性的完美结合。目前掺 Ti 蓝宝石激光器激光最短脉冲可达 4 fs。

在理论上,许多科学家研究了化学反应中分子的量子态在非常短的时间尺度上的变化过程,使得飞秒的理论计算成为可能。

在这种情况下,出现了化学、物理学和生物学交叉的一个全新的领域——飞秒化学。在飞秒化学中,人们可以进一步了解发生在气相、液相、固相、团簇和界面中分子的动力学行为,同时也希望从量子态-态相互作用的层次上对化学反应实现控制。此外,飞秒化学还可以帮助我们了解发生在生物系统中的种种变化。这一切,都将对人类认识世界产生深远的影响。

现在世界各国的化学家已经开始用飞秒技术去研究各种反应,包括发生在表面、溶液、高分子和生命科学中的过程。了解了反应机理也就为进一步实现控制反应创造了条件。

1999 年,瑞典皇家科学院将该年度的诺贝尔化学奖授予埃及和美国双重国籍的物理化学和化学物理学家泽威尔(Zewail),以表彰他在利用飞秒激光脉冲研究化学反应方面的开拓性工作。这也充分表明了飞秒化学的重要性。

化学动力学的研究是非常重要的。我国美籍华裔学者李远哲教授研究的是

分子间的碰撞问题。过去经典的化学动力学只能用统计的方法得出大量分子之间碰撞后反应的一种平均结果。而李远哲和他的老师研究的是分子单次碰撞的结果,避免了分子之间多次碰撞产生的复杂情况。用这种方法可以了解化学反应最真实的情况,得到用经典动力学方法得不到的许多信息。李远哲由于在化学基本过程的动力学方面所作出的杰出贡献,特别是他进一步发展了交叉分子束方法,使之适用于一般化学反应及较大分子的重要反应,而获得 1986 年度诺贝尔化学奖。

本章主要讲的是化学动力学,讨论了反应的快慢(速率),即反应的现实性问题,重点讨论的是影响化学反应速率的因素。而前面讲过的化学热力学主要是解决化学反应的方向和限度,即反应的可能性问题。但是,仅仅用这两方面的理论知识来解决实际问题还是不够的。以前面介绍过的汽车尾气 NO 的治理为例,从热力学的分析告诉我们,该反应不仅可以自发进行,而且趋势很大,进行得很完全。但动力学的研究表明,此反应进行的速率太慢,实际上不能变成现实。那么该反应速率慢的原因是什么呢?是该反应的活化能太高($611\ kJ\cdot mol^{-1}$)。要想降低该反应的活化能,最好的方法就是加催化剂。那么选择什么样的催化剂呢?这就需要有物质结构的有关知识。有关物质结构的基础知识将在第六、七章中介绍。

思考题与习题

1. 下列说法是否正确?如不正确,请说明原因。

(1) 每种分子都具有各自特有的活化能。

(2) 影响反应速率的几个主要因素对反应速率常数也都有影响。

(3) 如果某反应速率方程中每一反应物的级数,都与相应的化学反应方程式中的化学计量数相同,则该反应必是元反应。

(4) 加催化剂不仅可以加快反应速率,还可影响平衡,也可使热力学认为不自发的反应自发进行。

(5) 反应级数只能是 0 或正整数。

(6) 所有化学反应速率都和温度成正比。

(7) 升高温度可以加快所有化学反应的速率。

2. 选择题(将正确答案的标号填入空格内):

(1) 已知反应 $A+2B \longrightarrow 2D$ 的速率方程为 $v=kc(A)[c(B)]^2$,则该反应是否为元反应______。

① 是　　　② 不是

③ 应由实验确定　　　④ 无法确定

(2) 升高温度可以增加反应速率的主要原因是______。

① 增加分子总数　　　② 增加活化分子总数

③ 降低反应的活化能　　　④ 使反应向吸热方向进行

(3) 链反应的基本步骤是______，在链传递过程中，产生的自由基数目大于消耗掉的自由基数目的链反应是______。

① 链的引发，链的传递　　② 链的引发，链的传递，链的终止

③ 直链反应　　④ 支链反应

3. 用锌和稀硫酸制取氢气，该反应的 $\Delta_r H_m$ 为负值，在反应开始后的一段时间内反应速率加快，后来反应速率又变慢，试从浓度、温度等因素来解释此现象。

4. 反应 $A(g)+B(g) = 2D(g)$，$\Delta_r H_m$ 为负值，当达到化学平衡时，如改变下表中各项条件，试将其他各项发生变化的情况填入表中：

改变条件	增加 A 的分压	增加压力	降低温度	使用催化剂
正反应速率				
速率常数 $k_{正}$				

5. 化学反应发生爆炸的原因是什么？H_2 和 O_2 的混合物(2∶1)的爆炸半岛图上为什么存在三个爆炸界限？

6. 在 660 K 时，反应 $2NO+O_2 = 2NO_2$ 的有关实验数据如下表所示，求

$c(NO)/(mol\cdot L^{-1})$	$c(O_2)/(mol\cdot L^{-1})$	$v(NO)/(mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1})$
0.010	0.010	2.5×10^{-3}
0.010	0.020	5.0×10^{-3}
0.030	0.020	4.5×10^{-2}

(1) 反应的速率方程及反应级数。

(2) 速率常数 k。

(3) $c(NO)=0.035\ mol\cdot L^{-1}$，$c(O_2)=0.025\ mol\cdot L^{-1}$ 时的反应速率。

7. 放射性 ${}^{60}_{27}Co$ 所产生的强 γ 辐射，广泛用于癌症治疗。放射性物质的强度以 Ci(居里)表示。某医院一个 20Ci 的钴源，经一定时间后钴源的剩余量只有 5.3Ci。问这一钴源已有多少时间了。已知 ${}^{60}_{27}Co$ 的半衰期为 5.26 a。

8. 某药物分解反应为一级反应，在 37 ℃时，反应速率常数 k 为 0.46 h^{-1}，若服用该药 0.16 g，问该药在胃中停留多长时间方可分解90%。

9. 在 500 K 时，硝基甲烷(CH_3NO_2)分解反应的半衰期是 650 s。试求该一级反应的

(1) 速率常数。

(2) 硝基甲烷的浓度由 0.05 $mol\cdot L^{-1}$ 减至 0.012 5 $mol\cdot L^{-1}$ 所需的时间。

(3) 继(2)之后 1 h 硝基甲烷的浓度。

10. 在稀的蔗糖溶液中(即水大量存在)发生下列反应：

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq)+H_2O(l) \xrightarrow{H^+} 2C_6H_{12}O_6(aq)$$

该反应为一级反应，若其速率常数 k 为 0.034 h^{-1}，且蔗糖溶液的起始浓度为 0.010 $mol\cdot L^{-1}$，试求：

(1) 蔗糖水解反应的起始速率。

(2) 5 h后蔗糖的浓度。

11. 某病人发烧至40 ℃，使体内某一酶催化反应的速率常数增大为正常体温(37 ℃)时的1.23倍。试求该催化反应的活化能。

12. 反应 $2NOCl(g) \longrightarrow 2NO(g) + Cl_2(g)$ 的活化能为 $101.0\ kJ \cdot mol^{-1}$，300 K时速率常数 k_1 为 $2.80 \times 10^{-5}\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，试求400 K时的速率常数 k_2。

13. 已知青霉素G的分解反应是一级反应，37 ℃时其活化能为 $84.8\ kJ \cdot mol^{-1}$，指前因子 A 为 $4.2 \times 10^{12}\ h^{-1}$，试求37 ℃时该反应的速率常数 k。

14. 300 K时，反应 $H_2O_2(aq) \longrightarrow H_2O(l) + 1/2O_2(g)$ 的活化能为 $75.3\ kJ \cdot mol^{-1}$。若用 I^- 催化，活化能降为 $56.5\ kJ \cdot mol^{-1}$；若用酶催化，活化能降为 $25.1\ kJ \cdot mol^{-1}$。试计算在相同温度下，该反应用 I^- 催化及酶催化时，其反应速率分别是无催化剂时的多少倍？

第四章 溶液及溶液中的离子平衡

4.1 溶液及其浓度表示方法

4.1.1 溶液概述

溶液是由溶质和溶剂两部分组成的。溶剂是一种介质，在其中均匀地分布着溶质的分子或离子。溶质和溶剂无法严格定义，只有相对的意义。通常将溶解时状态不变的组分称为溶剂，而状态改变的组分称为溶质。如白糖溶于水后，白糖的状态发生了改变，而水的状态没有改变，故白糖是溶质，水是溶剂。若组成溶液的两种组分在溶解前后的状态皆相同，则将含量较多的组分称为溶剂。如在 100 mL 水中加入 10 mL 的酒精组成溶液，酒精是溶质，水是溶剂。对于含水的溶液，即使水的含量较少，也总是把水看做溶剂。当两种组分的量差不多时，原则上可将任一种组分看成溶剂。

物质在溶解时往往伴随着热量的变化，有时还有体积和颜色的变化。例如，硫酸溶于水放出大量的热，而硝酸钾溶于水则吸收热量（见第二章例 2.4）；50 mL无水乙醇溶于 50 mL 水总体积将小于 100 mL；无水硫酸铜是白色粉末，而其水溶液却是蓝色的等。这些都表明溶解不是一种机械混合的物理过程，而是在溶解过程中溶质和溶剂间有某种化学作用（溶剂化作用）发生。但溶液中的组分还多少保留着原有的性质。所以溶解过程既不完全是化学过程也不单纯是物理过程，而是一种特殊的物理化学过程。

溶液有不同种类。将一种气体溶解在另外一种气体中可形成气体溶液，如空气。将一种或几种固体溶解在另外一种固体之中形成固体溶液，如不同种类的合金钢分别是少量碳、镍、铬和锰等溶于铁中而形成的固体溶液；通常所说的 12 开金是等量的金与银形成的固体溶液。化学工作者所考虑的溶液一般是气体（如 HCl）、液体（如 C_2H_5OH）或固体（如 NaCl）等溶于液体中形成的液体溶液。

4.1.2 溶液浓度的表示方法

溶液的性质，除了与溶质和溶剂的本性有关外，还与溶质与溶剂的相对含量密切相关。因此，在任何涉及溶液的定量工作中都必须指明浓度，即指出溶质与溶剂的相对含量，或指出溶液中某组分含量与溶液总量（质量或体积）的相对关系。下面着重介绍三种以摩尔表示溶质含量的浓度表示方法。

1. 物质的量分数(x)

以溶质的物质的量占全部溶液物质的量的分数来表示的溶液浓度称为物质的量分数，用 x 表示。若其溶液是由 A 和 B 两种组分组成的，它们在溶液中的物质的量分别为 n_A 和 n_B，则

组分 A 的物质的量分数 $x_A=\dfrac{n_A}{n_A+n_B}=\dfrac{n_A}{n_{总}}$

组分 B 的物质的量分数 $x_B=\dfrac{n_B}{n_A+n_B}=\dfrac{n_B}{n_{总}}$

显然，溶液各组分的物质的量分数之和应等于 1。

物质的量分数也称摩尔分数，当需要着重描述某些性质与溶质及溶剂分子相对数量关系时，常用此浓度表示。

2. 质量摩尔浓度(b_B)

以 1 kg 溶剂中所含溶质的物质的量表示的溶液浓度称为质量摩尔浓度，用符号 b_B 表示，即

$$b_B=\frac{n_B(溶质)}{m(溶剂)}$$

式中，m 为溶剂的质量，一般以 kg 为单位，所以质量摩尔浓度的单位是 $mol\cdot kg^{-1}$。

质量摩尔浓度表示法的优点在于不受温度变化的影响。若溶液在加热过程中溶剂与溶质均无损失，则在 25 ℃下配制的溶液加热至 80 ℃时，其质量摩尔浓度并无变化。但是，由于液体溶剂不易称量，所以使用起来不太方便。

3. 物质的量浓度(c)

以 1 L 溶液中所含某溶质的物质的量表示的溶液浓度称为该溶质的物质的量浓度（也简称为浓度），用符号 c 表示，即

$$c=\frac{n(溶质)}{V(溶液)}$$

式中：n 为溶质物质的量，以 mol 为单位；V 为溶液的总体积，以 L 为单位。

配制此种浓度的溶液十分方便，但由于溶液的体积与温度有关，故用该浓度表示的溶液浓度与温度有关。

例 4.1 将 5.0 g NaCl 溶于 995.0 g 水中配制成溶液，此溶液的密度为 1.002 g·mL^{-1}，求 NaCl 溶液的质量摩尔浓度、物质的量浓度和摩尔分数。

解 (1) $n(\text{NaCl})=\frac{5.0}{58.44}\ \text{mol}=0.085\ 6\ \text{mol}$

所以 $$b(\text{NaCl})=\frac{0.085\ 6}{995.0\times10^{-3}}\ \text{mol·kg}^{-1}=0.086\ 0\ \text{mol·kg}^{-1}$$

(2) $V(\text{溶液})=\frac{995.0+5.0}{1.002}\ \text{mL}=998\ \text{mL}=0.998\ \text{L}$

所以 $$c(\text{NaCl})=\frac{0.085\ 6}{0.998}\ \text{mol·L}^{-1}=0.085\ 8\ \text{mol·L}^{-1}$$

(3) $n(H_2O)=\frac{995.0}{18.02}\ \text{mol}=55.22\ \text{mol}$

所以 $$x(\text{NaCl})=\frac{0.085\ 6}{55.22+0.085\ 6}=1.55\times10^{-3}$$

4.2 溶解度与相似相溶原理

4.2.1 溶解度

在一定的温度和压力下，100 g 溶剂所能溶解溶质的最大质量(g)称为该物质的溶解度。溶解度有时也可用溶解后溶液的浓度来表示。

4.2.2 气体、液体和固体在液体中的溶解

1. 气体在液体中的溶解

气体在液体中溶解度的大小除与气体和溶剂的本性有关外，还与温度和压力有关。气体在液体中的溶解度随这种气体压力的增加而增大。亨利(Henry)总结了这方面的实验事实，提出："在中等压力下，气体在液体中的溶解度与液体上方气相中该气体的分压成正比。"此称为亨利定律。由亨利定律可知，当某气体分压为 100 kPa 时，在 1 L 水中溶解 1 g 气体；该气体分压为 200 kPa 时，在 1 L水中则溶解 2 g 气体。但当气体与液体发生化学反应时，气体在该液体中的溶解度不服从亨利定律。由于气体在液体中溶解是一个放热过程，所以气体在液体中的溶解度随温度升高而降低。气体溶解度随温度的升高而降低通常也是造成污染的一个重要原因。如热电厂锅炉用水的排出，使得周围池塘水温升高，导致水中溶解的氧减少，有机物被厌氧微生物分解，从而发生腐败现象。

2. 固体或液体在液体中的溶解

一般来说，固体溶于水多为吸热过程，所以升高温度，固体的溶解度增大。工业上常用此特点在较高温度下制成饱和溶液，当降低温度时，固体物质因溶解度减小而结晶出来，从而达到分离纯化之目的。温度对液体溶质的溶解度亦有

影响，但影响较小。由于固体和液体的不可压缩性，所以压力对固体和液体溶质的溶解度几乎没有影响。

4.2.3 相似相溶原理

相似相溶原理是指相似者相互易于溶解的经验规律。这里“相似”是指溶质与溶剂在结构上相似；“相溶”是指溶质与溶剂彼此互溶。例如，水分子间有较强的氢键（有关氢键的内容参看第七章），水分子既可以为生成氢键提供氢原子，又可以通过其中氧原子上的孤对电子接受其他分子提供的氢原子。氢键是水分子间的主要结合力，所以，凡能为生成氢键提供氢或接受氢的溶质分子均和水“结构相似”。如 ROH（醇）、RCOOH（羧酸）、$RCONH_2$（酰胺）等，均可通过氢键与水结合，因而在水中有相当的溶解度。当然上述物质中 R 基团的结构与大小对其在水中的溶解度也有影响。如 R—OH，随 R 基团的增大，分子中非极性的部分增大，与水（极性分子）结构的差异就增大，所以在水中的溶解度也逐渐下降，见表 4.1。

表 4.1 醇在水中的溶解度（298 K）

分子式	溶解度/[$g\cdot(100\ g\ H_2O)^{-1}$]	分子式	溶解度/[$g\cdot(100\ g\ H_2O)^{-1}$]
CH_3OH	完全混溶	$CH_3(CH_2)_5OH$	0.6
CH_3CH_2OH	完全混溶	$CH_3(CH_2)_6OH$	0.18
$CH_3(CH_2)_2OH$	完全混溶	$CH_3(CH_2)_7OH$	0.054
$CH_3(CH_2)_3OH$	9	$CH_3(CH_2)_9OH$	不溶
$CH_3(CH_2)_4OH$	2.7	$CH_3(CH_2)_{10}OH$	更不溶

对于气体和固体溶质来说，“相似相溶”也适用。对于结构相似的一类气体，沸点愈高，它们的分子间力愈大，就愈接近于液体，因此在液体中的溶解度也愈大。如 O_2的沸点（90 K）高于 H_2的沸点（20 K），所以 O_2在水中的溶解度大于 H_2在水中的溶解度。

对于结构相似的一类固体溶质，其熔点愈低，则其分子间作用力愈小，也就愈接近于液体，因此在液体中的溶解度也愈大。

有关相似相溶原理的解释，详见第七章。

4.3 分配定律与萃取分离

4.3.1 分配定律

当两液体完全混溶时，它们彼此不能分层。而彼此不互溶时，它们则分为两

层。在一定的温度与压力下，某物质在互不相溶的两相中达到溶解平衡时，该物质在两相中浓度的比值是一个常数，这就是分配定律。该常数称分配系数：

$$K=\frac{c_A}{c_B} \tag{4.1}$$

式中：K 为分配系数；c_A 和 c_B 分别为某溶质在溶剂 A 和 B 中的物质的量浓度。

4.3.2 萃取分离

如有一组分 P 和杂质一起溶于一种液体溶剂（如水）中，我们可以在其中加入一种与该液体溶剂（水）互不相溶而对组分 P 有较大溶解能力的另一种溶剂（常用有机溶剂，此处称萃取剂），这样就可以将组分 P 从水溶液中抽提到有机溶剂中，从而使其与杂质分离。这种利用物质在互不相溶的两种溶剂中溶解度的不同，即利用分配定律来实现的分离及纯化操作称为液液萃取（简称萃取）；若用溶剂将固体物质萃取分离，工业上称为浸取。分配定律在萃取分离中有重要的应用。

为了保证萃取分离效果，常常采用多次萃取。若体积为 V(L)的溶液（A 相）中含有 m_0(g)某溶质，用一种互不相溶的萃取溶剂（B 相）来萃取，设每次用 V'(L)，则进行一次萃取后，A 相中残留的某物质为 m_1(g)，由分配定律可得

$$K=\frac{c_A}{c_B}=\frac{m_1/V}{(m_0-m_1)/V'}$$

解得

$$m_1=m_0\,\frac{KV}{KV+V'}$$

若再用 V'(L)的新萃取剂（B 相）对残留 A 相(V)进行第二次萃取，则 A 相中残留某物质为 m_2(g)，同样可得

$$m_2=m_1\,\frac{KV}{KV+V'}$$

即

$$m_2=m_0\left(\frac{KV}{KV+V'}\right)^2$$

若对 A 相进行 n 次萃取[每次用 V'(L)萃取剂]，则 A 相中残留某物质的质量(g)为

$$m_n=m_0\left(\frac{KV}{KV+V'}\right)^n \tag{4.2}$$

例 4.2 现有一水溶液 10 L，其中溶解 0.20 g 某物质，用 3 L 某萃取剂来萃取（已知

$K=0.01$)，计算下列两种情况下残留在水溶液中的某物质的量：(1) 1 次萃取(用 3 L 萃取剂)；(2) 分 3 次萃取，每次 1 L 萃取剂。

解 (1) 由式(4.2)得

$$m_1=m_0\left(\frac{KV}{KV+V'}\right)^1=0.20\times\frac{0.01\times10}{0.01\times10+3}\ \text{g}=6.5\times10^{-3}\ \text{g}$$

(2)
$$m_3=m_0\left(\frac{KV}{KV+V'}\right)^3=0.20\times\left(\frac{0.01\times10}{0.01\times10+1}\right)^3\ \text{g}=1.5\times10^{-4}\ \text{g}$$

由此可见，当用一定量的萃取剂从水溶液中萃取某物质时，用少量萃取剂进行多次萃取会提高萃取效率。

4.4 溶液的通性

由不同的溶质和水或其他溶剂组成的溶液可以有不同的性质。例如溶液的颜色、导电能力、体积的变化等等。但是所有的溶液都具有一些共同的性质，即溶液的通性。

溶液按溶质类型不同有电解质溶液和非电解质溶液之分；而按溶质相对含量不同又有稀溶液和浓溶液之分。

4.4.1 非电解质稀溶液的通性

溶液的浓度有大有小，实际工作中遇到的虽然以浓溶液居多，但对稀溶液的研究在化学发展中却占有重要地位。电解质溶液的性质要比非电解质溶液复杂些，人们最先认识的是非电解质稀溶液的规律，然后才逐步认识电解质稀溶液及浓溶液的规律。

溶液的某些性质仅取决于所含溶质的浓度，而与溶质自身的性质无关，这种性质是溶液的通性。这里先简单讨论非电解质稀溶液的通性。根据实验结果得知：难挥发非电解质稀溶液的性质(溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和溶液渗透压)与一定量溶剂中所溶解溶质的物质的量成正比。此定律叫做稀溶液定律。以上性质又称为稀溶液的依数性。

1. 溶液的蒸气压下降

(1) 蒸气压　若将一杯液体(如水)置于密闭的容器中，液面上那些能量较大的分子就会克服液体分子间的引力从表面逸出，成为蒸气分子。这个过程叫做蒸发，又称为汽化。蒸发是吸热过程，也是系统熵值增大的过程。相反，蒸发出来的蒸气分子在液面上的空间不断运动时，某些蒸气分子可能撞到液面，为液体分子所吸引而重新回到液体中，这个过程叫做凝聚。凝聚是放热过程，同时系统的熵值减小。由于液体在一定温度时的蒸发速率是恒定的，蒸发刚开始时，蒸气分子少，凝聚的速率远小于蒸发的速率。随着蒸发的进行，蒸气浓度逐渐增

大，凝聚的速率也就随之加大。当凝聚的速率和蒸发的速率相等时，液体和它的蒸气就处于平衡状态。此时，蒸气所具有的压力叫做该温度下液体的饱和蒸气压，或简称蒸气压。

以水为例，在一定温度下达到如下相平衡：

$$H_2O(l) \underset{凝聚}{\overset{蒸发}{\rightleftharpoons}} H_2O(g)$$

$H_2O(g)$所具有的压力 $p(H_2O)$即为该温度下水的蒸气压。例如 100 ℃时，$p(H_2O)=101.325$ kPa。

在水与水蒸气的相平衡中，由于水的蒸发是吸热的，温度升高，平衡常数增大，水的蒸气压增大。表 4.2 中列出了不同温度下水的蒸气压值。

日常生活中可以看到：在寒冷的冬季，晾洗的衣服上结的冰可以逐渐消失；大地上的冰雪不经融化也可以逐渐减少乃至消失；樟脑（或萘）丸在常温下就逐渐挥发。这些现象都说明固体表面的分子也能蒸发。如果把固体放在密封的容器内，固体（固相）和它的蒸气（气相）之间也能达成平衡，此时固体具有一定的蒸气压力。固体的蒸气压力也随温度的升高而增大。表 4.2 中也列出了一些不同温度下冰的蒸气压值。

表 4.2 不同温度时水和冰的蒸气压

温度/℃	−20	−15	−10	−6	−5	−4	−3	−2	−1	0
冰的蒸气压/Pa	103	165	260	369	402	437	476	518	563	611
水的蒸气压/Pa				391	422	455	490	527	568	611
温度/℃	5	10	20	30	40	60	80	100	150	200
水的蒸气压/Pa	873	1 228	2 339	4 246	7 381	19 932	4 733	101 325	475 720	1 553 600

（2）蒸气压下降　某一纯液体的蒸气压只与温度有关。当一种难挥发的非电解质溶解于纯液体（溶剂）后，由于非电解质溶质分子占据了一部分液面，而减小了溶剂分子进入气相的速率，但并不影响气相中溶剂分子凝结成液体的速率，其结果是溶剂的蒸气压小于没有加入非电解质时的纯溶剂的蒸气压，即溶液的蒸气压降低。降低的数值与溶解的非电解质的量有关，而与非电解质的种类无关，这可通过拉乌尔（Raoult）定律（又称稀溶液定律）来说明。

稀溶液定律：在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压降低值与溶解在溶剂中溶质的物质的量分数成正比，即

$$\Delta p = p^* x_{质} \tag{4.3}$$

式(4.3)中:Δp 为溶液降低的蒸气压;p^* 为纯溶剂的蒸气压;$x_{质}$ 为溶质的物质的量分数。

由于

$$x_{质} + x_{剂} = 1$$

所以

$$x_{质} = 1 - x_{剂}$$

又

$$\Delta p = p^* - p_{溶液}$$

代入式(4.3)得

$$p_{溶液} = p^* x_{剂} \tag{4.4}$$

这是稀溶液定律的另一表达形式。

2. 溶液的沸点升高

当某一液体的蒸气压等于外压(通常是 101.325 kPa)时,液体就会沸腾。此时的温度称为该液体的沸点,可以 BP(boiling point 的缩写)表示。由于难挥发溶质的加入降低了溶剂的蒸气压,因此溶液的沸点必然高于纯溶剂的沸点。

溶质的物质的量分数 $x_{质}$ 正比于它的质量摩尔浓度,因而溶液蒸气压的降低正比于溶质的质量摩尔浓度:

$$\Delta p \propto b$$
$$\Delta p = K_p b$$

式中蒸气压降低常数 K_p 与溶剂有关。

由于溶液沸点与溶液的蒸气压降低有关,因此可以得到一个类似于上式的溶液沸点升高值与溶质的质量摩尔浓度间的关系式:

$$\Delta t_b = K_b b \tag{4.5}$$

式中:Δt_b 为溶液沸点升高值(℃);K_b 为溶剂的摩尔沸点升高常数(℃·kg·mol^{-1});b 为溶质的质量摩尔浓度(mol·kg^{-1})。

3. 溶液的凝固点降低

物质的凝固点(或熔点)是指在一定外压下(通常是 101.325 kPa)物质的固相蒸气压与液相蒸气压相等时的温度,可以 FP(freezing point 的缩写)表示。某一温度下,若固相蒸气压大于液相蒸气压,则固相就要向液相转变,即固体熔化。反之,若固相蒸气压小于液相蒸气压,则液相就要向固相转变。总之,若固

液两相的蒸气压不等，两相就不能共存，必有一相要向另一相转化。当水中溶入溶质后，由于溶液的蒸气压下降，0 ℃时水溶液的蒸气压低于冰的蒸气压，此时冰就会融化成水，所以水溶液的凝固点不是 0 ℃，而在 0 ℃以下。用在雪上撒盐的办法清除积雪就是利用了这一原理。

与沸点升高类似，溶液的凝固点降低值可由下式表示：

$$\Delta t_f = K_f b \tag{4.6}$$

式(4.6)中：Δt_f 为溶液凝固点降低值(℃)；K_f 为溶剂的摩尔凝固点降低常数(℃·kg·mol^{-1})；b 为溶质的质量摩尔浓度(mol·kg^{-1})。

常见溶剂的 K_b 和 K_f 列于表 4.3 中。

表 4.3 常见溶剂的 K_b 和 K_f

溶剂	沸点/℃	K_b/(℃·kg·mol^{-1})	凝固点/℃	K_f/(℃·kg·mol^{-1})
水	100	0.52	0	1.86
乙酸	118	2.93	17	3.90
苯	80.15	2.53	5.5	5.10
环己烷	81	2.79	6.5	20.2
三氯甲烷	60.19	3.82	−63.5	
樟脑	208	5.95	178	40.0
苯酚	181.2	3.6	41	7.3
氯仿	61.26	3.63	−63.5	4.68
硝基苯	210.9	5.24	5.67	8.1

溶液的沸点升高与凝固点降低也可以从水、冰和溶液的蒸气压曲线得到解释。以蒸气压为纵坐标，温度为横坐标，画出水、冰和溶液的蒸气压力曲线，如图 4.1所示。水在正常沸点(100 ℃即 373 K)时，其饱和蒸气压恰好等于外压(101.325 kPa)。如果水中溶解了难挥发性的溶质，其蒸气压就要下降。因此，溶液中溶剂的蒸气压曲线就低于纯水的蒸气压力曲线，100 ℃时溶液的蒸气压就低于 101.325 kPa。要使溶液的蒸气压与外压相等，以达到其沸点，就必须把溶液的温度升到 100 ℃以上。图 4.1 中 AB 是纯水的气、液平衡曲线，即在 AB 上每一点对应的温度和蒸气压下，水和水蒸气呈平衡状态；AA'为冰的升华曲线；$A'B'$为溶液的气液平衡曲线。

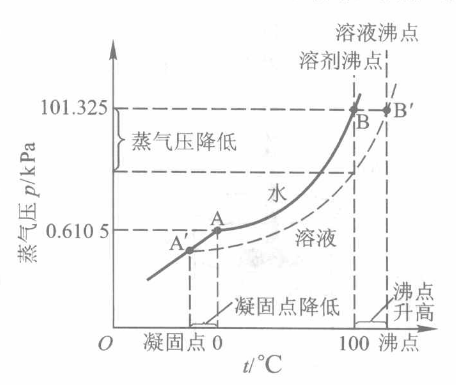


图 4.1 水、冰和溶液的蒸气压曲线

从图上可明显看出，100 ℃时水溶液的蒸气压低于外界大气压

(101.325 kPa)，因此，其沸点高于 100 ℃；从图上还可看出，0 ℃时水溶液的蒸气压低于冰的蒸气压，因此水溶液的凝固点低于0 ℃。

应用凝固点下降原理，可制备许多低熔点合金，具有很大的实用价值。合金通常是由两种或两种以上金属组成的，也可以由一种金属和某种金属性较差的元素(如 C、Si、N、P 或 As 等)组成。当其他金属(或非金属)溶解在一种金属中时，它的熔点往往要降低。如 33%的 Pb(Pb 的熔点为 327.5 ℃)与 67%的 Sn(Sn 的熔点为 232 ℃)组成的焊锡，熔点为 180 ℃，用于焊接时不会导致焊件过热。用作保险丝、自动灭火设备和蒸汽锅炉装置的武德合金，熔点为 70 ℃，组成为 Bi 50%，Pb 25%，Sn 12.5%，Cd 12.5%。在此合金中再添加合金质量 18%的 In，则合金熔点可降至 47 ℃。

在生产和科学实验中，溶液的凝固点下降这一性质得到了广泛的应用。例如，在寒冷的季节，汽车散热器(水箱)的用水中，通常加入乙二醇[$C_2H_4(OH)_2$]，以防结冰。

4. 溶液的渗透压

(1) 渗透现象　当我们用一种仅让溶剂分子通过而不让溶质分子通过的半透膜把一种溶液和它的纯溶剂隔开时，纯溶剂将通过半透膜扩散到溶液中而将其稀释，这种现象称为渗透。渗透必须通过一种膜来进行，这种膜上的孔只允许溶剂分子通过，而不允许溶质分子通过，因此叫做半透膜。实际上，溶剂是同时沿着两个方向通过半透膜的。由于纯溶剂的蒸气压比溶液的蒸气压大，所以纯溶剂向溶液的渗透速率要比相反方向的渗透速率大。即若被半透膜隔开的两边溶液的浓度不等(即单位体积内溶剂的分子数不等)，则可发生渗透现象。

如按图 4.2 所示的装置。用半透膜把溶液和纯溶剂隔开，这时溶剂分子在单位时间内进入溶液内的数目，要比溶液内的溶剂分子在同一时间内进入纯溶剂的数目多，结果使得溶液的体积逐渐增大，垂直的细玻璃管中的液面逐渐上升。显见，渗透是溶剂通过半透膜进入溶液的单向扩散过程。

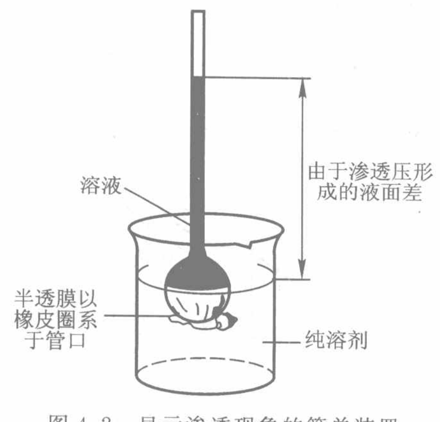


图 4.2　显示渗透现象的简单装置

若要使膜内溶液与膜外纯溶剂的液面相平。即要使溶液的液面不上升，必须在溶液液面上增加一定压力。单位时间内，溶剂分子从两个相反的方向通过半透膜的数目彼此相等，即达到渗透平衡。此时，溶液液面上所增加的压力就是这个溶液的渗透压。因此，渗透压是为维持被半透膜所隔开的溶液与纯熔剂之间的渗透平衡需要的额外压力。

在拉乌尔发现溶液蒸气压与纯溶液蒸气压之间关系(稀溶液定律)的同一年,范特霍夫宣布了稀溶液的渗透压定律,与理想气体定律相似,可表述为

$$\Pi = cRT = \frac{nRT}{V} \tag{4.7}$$

式(4.7)中:Π 为渗透压(kPa);R 为摩尔气体常数(R=8.314 kPa·L·mol^{-1}·K^{-1});c 为溶质的物质的量浓度(mol·L^{-1});T 为热力学温度(K)。

需要注意的是,从形式上看,溶液的渗透压定律与理想气体状态方程十分相似,但两种压力(Π 和 p)产生的原因和测定方法完全不同。气体压力是由于分子运动碰撞器壁产生的压力,而溶液的渗透压是溶剂分子渗透的结果,渗透压只有在半透膜两侧分别存在溶液和纯溶剂(或两边浓度不同的溶液)时才能表现出来。

关于渗透现象的原因至今还不十分清楚。但人们都知道生命的存在与渗透平衡有着极为密切的关系,因此渗透现象很早就引起了生物学家的注意。动植物是由无数细胞组成的,细胞膜均具有奇妙的半透膜功能。细胞膜是一种很容易透水而几乎不能透过溶解于细胞液中物质的薄膜。例如,若将红血球放入纯水中,在显微镜下会看到水穿过细胞壁而使细胞慢慢肿胀,直至最后胀裂;若将细胞放入浓糖水溶液时,水就向相反方向运动,细胞因此渐渐地萎缩、干瘪。又如,人们在游泳池或河水中游泳时,睁开眼睛,很快就会感到涩痛,这是因为眼睛组织的细胞由于渗透而扩张引起的;而在海水中游泳,却没有不适之感,这是因为海水的浓度很接近眼睛组织的细胞液浓度。正是因为海水和淡水的渗透压不同,海水鱼和淡水鱼不能调换生活环境,否则,将会引起鱼体细胞的肿胀或萎缩而使其难以生存。

除细胞膜外,人体组织内的许多膜,如红血球的膜、毛细管壁等也都具有半透膜的性质,因而人体的体液(如血液、细胞液和组织液等)也具有一定的渗透压。因此对人体静脉输液或注射时,必须使用与人体体液渗透压相同的等渗溶液,如临床常用的是0.9%生理盐水及5%葡萄糖溶液,否则会由于渗透引起红血球肿胀或萎缩而导致严重的后果。

同样的道理,渗透压与植物也是息息相关的。浸入糖溶液或盐溶液的花卉,将因渗透压的作用而脱水枯萎,若再将它插入纯水,花卉将因水重返细胞而恢复原有的鲜艳和美丽。

值得注意的是,稀溶液的渗透压是相当大的。例如25 ℃时,0.1 mol·L^{-1}溶液的渗透压为

$$\Pi = cRT = (0.1 \times 8.314 \times 298)\ \text{kPa} = 248\ \text{kPa}$$

这相当于约25 m高水柱的压力,而一般植物细胞液的渗透压大约可达2 000 kPa。正因为有如此巨大的推动力,自然界才有高达几十米甚至百余米的参天大树。

总之，渗透在生物学中具有重要意义，因为有机体的细胞膜大都具有半透膜的性质，无疑渗透压是引起水在生物体中运动的重要推动力。

实际工作中常用渗透压法和沸点升高法及凝固点下降法来测定物质的相对分子质量。由于直接测定渗透压相当困难，因此对一般不挥发非电解质的测定，常用沸点上升和凝固点下降法。但测定高分子化合物相对分子质量时，因其相对分子质量很大，所以配成溶液的浓度很小，这时用渗透压法则具有独特的优点。

例 4.3 将血红素 1.00 g 溶于适量水中，配成 100 cm^3 的溶液，此溶液的渗透压为 0.366 kPa(20 ℃时)。求：(1) 溶液的物质的量浓度；(2) 血红素的相对分子质量；(3) 此溶液的沸点升高和凝固点降低值。

解 (1) 由式(4.7)

$$c=\frac{\Pi}{RT}=\frac{0.366}{8.314\times293}\ \text{mol·L}^{-1}=1.50\times10^{-4}\ \text{mol·L}^{-1}$$

(2) 设血红素的摩尔质量为 M，则

$$\frac{1.00/M}{100\times10^{-3}}=1.50\times10^{-4}$$

$$M=6.7\times10^{4}\ \text{g·mol}^{-1}$$

即血红素的相对分子质量为 6.7×10^{4}。

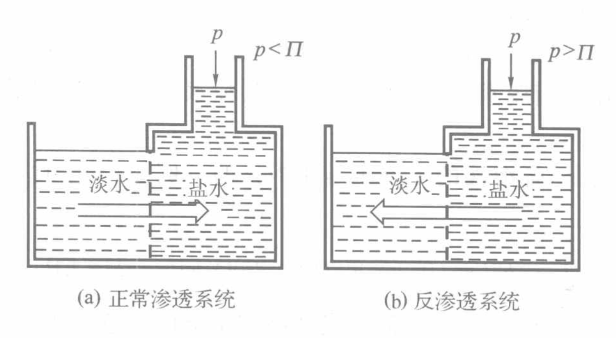
(3) 查表 4.3 得到 K_b 及 K_f 的值，则

$$\Delta t_b=K_b b\approx K_b c=(0.52\times1.50\times10^{-4})\ ℃=7.8\times10^{-5}\ ℃$$

$$\Delta t_f=K_f b\approx K_f c=(1.86\times1.50\times10^{-4})\ ℃=2.79\times10^{-4}\ ℃$$

由计算可见 Δt_b、Δt_f 数值很小，测量起来很困难。所以对相对分子质量很大的物质用渗透压法测量相对分子质量比较合适。

(2) 反渗透技术　当溶液由半透膜与纯溶剂隔开后就产生渗透现象。但如果在溶液一侧外加一个大于渗透压的压力时，水不仅不从溶剂向溶液中渗透，反而从溶液向纯溶剂中扩散，这种现象称为反渗透(如图 4.3)。利用反渗透可以从海水中提取淡水，也可以用于处理被可溶物污染的废水。研究表明，用反渗透技术淡



(a) 正常渗透系统　　(b) 反渗透系统

图 4.3　反渗透法净化水装置示意图

化海水所需的能量仅为蒸馏法的30%左右，所以这种方法很有发展前途。

反渗透技术的主要问题在于寻找一种高强度的耐高压半透膜，因为绝大多数的细胞膜或各种较大的植物或动物膜都是易碎的，经受不住很高的压力。为了解决这一问题，近年来研制了由尼龙或醋酸纤维制成的合成薄膜用于反渗透装置。某些国家使用这种装置的脱盐工厂每天可生产数千吨的淡水。

4.4.2 电解质溶液的通性

浓度较大的非电解质溶液和电解质溶液，也与非电解质稀溶液一样具有蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压等性质。

如海水不易结冰，其凝固点低于273 K，而沸点则可高于373 K。又如，工业上或实验室中常采用某些易潮解的固态物质(如氯化钙、五氧化二磷等)作为干燥剂，因为这些物质能使在其表面所形成的溶液的蒸气压显著下降，当它低于空气中水蒸气的分压时，空气中水蒸气可不断凝聚而进入溶液，即这些物质能不断地吸收水蒸气。若在密闭容器内，可一直进行到空气中水蒸气的分压等于这些物质溶液(饱和)的蒸气压为止。利用溶液凝固点下降这一性质，盐和冰的混合物可以作为冷冻剂。冰的表面上有少量水，当盐与冰混合时，盐溶解在这些水里成为溶液。此时，由于所生成的溶液中水的蒸气压低于冰的蒸气压，冰就融化。冰融化时要吸热，从而使周围物质的温度降低。例如，采用氯化钠和冰的混合物，冰点可以降低到251 K；用氯化钙和冰的混合物，冰点可以降低到218 K等。在金属表面处理中，利用溶液沸点上升的原理，可使工件在高于373 K的水溶液中进行处理。例如，使用含NaOH和$NaNO_2$的水溶液能将工件加热到413 K以上。

另外，还可应用固态溶液凝固点下降原理来制备低熔点合金。例如钢铁因含有合金元素或杂质，其熔点比纯铁的低。在金属热处理工艺中，若将钢铁工件在空气中加热到高温时会发生氧化和脱碳现象(钢铁中的碳与氧作用使钢铁中碳成分减少)。因此，加热常在盐浴中进行。盐浴往往用几种盐的混合物(熔融盐)使熔点下降，并可调节所需温度范围。例如，$BaCl_2$的熔点为963 ℃，NaCl的熔点为801 ℃，而含77.5% $BaCl_2$和22.5% NaCl的混合盐的熔点则下降到630 ℃左右。

需要指出的是，前面讲的稀溶液定律所表达的这些依数性与溶液浓度的定量关系，并不适用于浓溶液和电解质溶液。这是因为在浓溶液中，溶质的微粒较多，溶质微粒之间的相互影响以及溶质微粒与溶剂分子之间的相互影响大大加强。这些复杂的因素使稀溶液定律的定量关系产生了偏差。而在电解质溶液中，这种偏差的产生则是由于电解质的解离。例如，一些电解质水溶液的凝固点下降数值都比同浓度非电解质溶液的凝固点下降数值大。这一偏差可用电解质溶液与同浓度的非电解质溶液的凝固点下降的比值i来表达，如表4.4所示。

表 4.4　几种电解质质量摩尔浓度为 0.100 mol·kg^{-1}时在水溶液中的 i 值

电解质	观察到的 $\Delta t_f'$/℃	按式(4.6)计算的 Δt_f/℃	$i=\Delta t_f'/\Delta t_f$
NaCl	0.348	0.186	1.87
HCl	0.355	0.186	1.91
K_2SO_4	0.458	0.186	2.46
CH_3COOH	0.188	0.186	1.01

对于这些电解质的稀溶液，蒸气压下降、沸点上升和渗透压的数值也都比同浓度的非电解质稀溶液的相应数值要大，而且存在着与凝固点下降类似的情况。

可以看出，强电解质如 NaCl、HCl(AB 型)的 i 接近于 2，K_2SO_4(A_2B 型)的 i，在 2～3 间；弱电解质如 CH_3COOH 的 i 略大于 1。因此，对同浓度溶液来说，其沸点高低或渗透压大小的顺序为

A_2B 或 AB_2 型强电解质溶液＞AB 型强电解质溶液＞弱电解质溶液＞非电解质溶液。而蒸气压或凝固点的顺序则相反。

弱电解质在水溶液中是小部分解离的；而强电解质在水溶液中可认为是完全解离的。由于离子相互作用的结果，每一离子周围在一段时间内总有一些带异号电荷的离子包围着。这种周围带异号电荷的离子形成了所谓的"离子氛"。在溶液中的离子不断运动，使离子氛随时拆散，又随时形成。由于离子氛的存在，离子受到牵制，不能完全独立行动。这就是强电解质溶液的 i 值不等于正整数以及实验测得的解离度(所谓解离度，是指解离达到平衡时已解离的电解质浓度占电解质起始浓度的百分数，用 α 表示)小于 100%的原因。这种由实验测得的解离度，并不代表强电解质在溶液中的实际数值，所以叫做表观解离度。溶液越浓或离子电荷数越大，强电解质的表观解离度越小。

为了定量地描述强电解质溶液由于静电引力限制了离子的活动，而不能百分之百地发挥应有的效应，引入了活度的概念。所谓活度就是将溶液中的相对离子浓度乘上一个校正系数——活度系数。设溶液相对浓度为$\frac{c}{c^{\ominus}}$，活度系数为 γ，则活度 a 为

$$a=\gamma\frac{c}{c^{\ominus}}$$

用活度代替浓度后所进行的一些计算比较符合实验结果，所以活度又称为有效浓度。

活度系数直接反映溶液中离子活动的自由程度。一般说来，活度系数越大，表示离子活动的自由程度越大。溶液越稀，活度系数越接近于 1；当溶液无限稀释时，活度系数等于 1，离子活动的自由程度为 100%(离子间距离远，相互没有

影响时,活度等于离子的浓度)。在一般化学计算中,准确度要求不高时,强电解质在稀溶液中的离子浓度往往以100%解离计算。例如0.1 $mol \cdot L^{-1}$ HCl溶液中,水合H^+浓度可近似以0.1 $mol \cdot L^{-1}$计。

4.5 溶液中的离子平衡与离子互换反应

在水溶液中或熔融状态下全部解离的物质叫强电解质;部分解离的物质叫弱电解质;不发生解离的物质叫非电解质。溶液中的离子平衡一般分为酸碱的解离平衡、配离子的解离平衡和沉淀-溶解平衡三类,有关配离子解离平衡的内容在第七章中介绍。

4.5.1 酸和碱在水溶液中的解离平衡

1. 酸和碱的概念

水溶液的酸碱性常用pH表示,pH<7为酸性溶液,pH>7为碱性溶液。

不同的理论对酸碱有不同的定义,这里主要介绍酸碱的电离理论(解离理论)和质子理论。

电离理论认为:解离时所生成的正离子全部都是H^+的化合物叫做酸;所生成的负离子全部是OH^-的化合物叫碱。此种理论对酸与碱的定义虽比较简单明确,但对于在水溶液中呈现酸性或碱性但本身不解离出H^+或OH^-的物质的定义却比较混乱。如将在水溶液中呈碱性的NH_3认为是碱,而将同是在水溶液中呈碱性的Na_2CO_3认为是盐。

酸碱质子理论(又称为质子传递理论)认为:凡能给出质子的物质(分子或离子)叫做酸;凡能与质子结合的物质叫做碱。简单地说,酸是质子的给体,而碱是质子的受体。酸碱质子理论对酸碱的区分只以H^+为判据,因此认为NH_3和Na_2CO_3中的CO_3^{2-}都是碱。在水溶液中

$$HCl(aq) = Cl^-(aq) + H^+(aq)$$
$$HAc(aq) = Ac^-(aq) + H^+(aq)$$
$$NH_4^+(aq) = NH_3(aq) + H^+(aq)$$
$$H_2PO_4^-(aq) = HPO_4^{2-}(aq) + H^+(aq)$$
$$HCO_3^-(aq) = CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq)$$

HCl、HAc、NH_4^+、HPO_4^{2-}、HCO_3^-都能给出质子,所以它们都是酸。由此可见,酸可以是分子、正离子或负离子。

酸给出质子的过程是可逆的,因此,酸给出质子后,余下的部分Cl^-、Ac^-、NH_3、HPO_4^{2-}、CO_3^{2-}都能接受质子,它们都是碱。所以碱也可以是分子或离子。

酸与对应的碱存在如下的相互依赖关系：

$$酸 \rightleftharpoons 质子 + 碱$$

这种相互依存、相互转化的关系被叫做酸碱的共轭关系。酸失去质子后形成的碱叫做该酸的共轭碱，例如 NH_3 是 NH_4^+ 的共轭碱；碱结合质子后形成的酸叫做该碱的共轭酸，例如 NH_4^+ 是 NH_3 的共轭酸等。酸与它的共轭碱(或碱与它的共轭酸)一起叫做共轭酸碱对。

2. 一元弱酸和一元弱碱的解离平衡

按电离理论，在水溶液中一个分子只能解离出一个 $H^+(aq)$ 的酸称为一元酸，只能解离出一个 $OH^-(aq)$ 的碱称为一元碱。一元弱酸(或弱碱)分子在水溶液中只有一小部分解离成正、负离子，绝大部分仍然以未解离的分子状态存在。溶液中始终存在着解离产生的正、负离子和未解离的分子之间的平衡，称为解离平衡。常见的一元弱酸有醋酸(简写成 HAc)和氢氰酸(HCN)等。现以 HAc 为例，讨论一元弱酸的解离平衡：

$$HAc(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + Ac^-(aq)$$

当解离达到平衡时，各物质之间有如下关系：

$$K_a^\ominus = \frac{c(H^+)/c^\ominus \cdot c(Ac^-)/c^\ominus}{c(HAc)/c^\ominus}$$

式中各项浓度为平衡时物质的量的浓度，$c^\ominus$ 为标准态的浓度，等于 $1\ mol \cdot L^{-1}$，$K_a^\ominus$ 为醋酸的解离常数(298.15 K 时为 1.8×10^{-5})，表示了其解离程度的大小，也代表了在相同浓度时其酸性的强弱。

解离平衡时，已解离的电解质浓度占电解质起始浓度的百分数称为解离度，用 α 表示，即

$$\alpha = \frac{c_x}{c_a} \times 100\%$$

解离度 α 与解离常数之间有一定关系。

	$HAc(aq)$	$\rightleftharpoons H^+(aq)$	$+ Ac^-(aq)$
起始浓度/$(mol \cdot L^{-1})$	c_a	0	0
平衡浓度/$(mol \cdot L^{-1})$	$c_a - x$	c_x	c_x

则

$$K_a^\ominus = \frac{c(H^+)/c^\ominus \cdot c(Ac^-)/c^\ominus}{c(HAc)/c^\ominus} = \frac{c_x \cdot c_x}{c_a - c_x}$$

由于 $K_a^\ominus$ 较小，可以忽略已解离的部分，$c_a - c_x \approx c_a$，这样可得

$$c_x = \sqrt{c_a K_a^\ominus}$$

即

$$K_a^\ominus = \frac{c_x^2}{c_a}$$

$$c(H^+)/c^\ominus = \sqrt{c_a K_a^\ominus} \tag{4.8}$$

若 HAc 的解离度为 α，则

$$c(H^+)/c^\ominus = c_a \alpha$$

将上式代入式(4.8)，得

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a^\ominus}{c_a}} \tag{4.9}$$

上式表示了弱酸浓度、解离度和解离常数之间的关系。在一定的温度下，当溶液稀释时，由于 $K_a^\ominus$ 保持不变，所以弱电解质的解离度 α 相应增大，此称为稀释定律。当无限稀释时，解离度 α 趋于 100%。值得注意的是，稀释时解离度虽然增大，但溶液的酸性非但增大，而往往会下降(想想为什么?)。

对于一元弱碱，如 $NH_3 \cdot H_2O$，其解离平衡如下：

$$NH_3 \cdot H_2O(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

同样方法可得

$$c(OH^-)/c^\ominus = \sqrt{c_b K_b^\ominus} \tag{4.10}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b^\ominus}{c_b}} \tag{4.11}$$

式中：$K_b^\ominus$ 为 $NH_3 \cdot H_2O$ 的解离常数；c_b 为 $NH_3 \cdot H_2O$ 的物质的量浓度。

解离常数可由实验测得，也可以与标准平衡常数一样，通过 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 求得。常见的 $K_a^\ominus$ 和 $K_b^\ominus$ 值见附录 6。

值得注意的是：如果欲计算一个很弱的一元酸或者是非常稀的一元弱酸溶液的氢离子浓度，就不能利用式(4.8)，因为此时必须考虑到水解离所生成的氢离子。同样，对很弱的碱也有类似的情况。

3. 多元弱酸的解离平衡

多元酸是分级解离的，每级都有一个解离常数。现以在水中的氢硫酸(H_2S)为例，讨论其解离平衡。

一级解离 $H_2S(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + HS^-(aq)$

$$K_{a1}^\ominus = \frac{c(H^+)/c^\ominus \cdot c(HS^-)/c^\ominus}{c(H_2S)/c^\ominus} = 1.1 \times 10^{-7}$$

二级解离 $HS^-(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + S^{2-}(aq)$

$$K_{a2}^{\ominus} = \frac{c(H^+)/c^{\ominus} \cdot c(S^{2-})/c^{\ominus}}{c(HS^-)/c^{\ominus}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$K_{a1}^{\ominus}$ 和 $K_{a2}^{\ominus}$ 分别表示 H_2S 的一级和二级解离常数。一般情况下，二元弱酸的 $K_{a1} \gg K_{a2}$，即二级解离比一级要困难得多。式中氢离子浓度应为一级解离与二级解离所生成的氢离子浓度之和。$c(HS^-)$ 应为一级解离生成的 $c(HS^-)_1$，减去二级解离消耗掉的 $c(HS^-)_2$，由于氢离子浓度主要来自于一级解离，因此可近似计算如下：

$$c(H^+) = c(H^+)_1 + c(H^+)_2$$

当 $K_{a2}^{\ominus} \ll K_{a1}^{\ominus}$ 时，$c(H^+) \approx c(H^+)_1$；

$$c(HS^-) = c(HS^-)_1 - c(HS^-)_2 = c(H^+)_1 - c(H^+)_2$$

当 $K_{a2}^{\ominus} \ll K_{a1}^{\ominus}$ 时，$c(HS^-) \approx c(H^+)_1$。代入 $K_{a1}^{\ominus}$ 与 $K_{a2}^{\ominus}$ 表达式，并移项得

$$c(H^+)/c^{\ominus} = \sqrt{\frac{c(H_2S)}{c^{\ominus}} K_{a1}^{\ominus}} \tag{4.12}$$

$$c(S^{2-})/c^{\ominus} = K_{a2}^{\ominus} \tag{4.13}$$

这说明二元弱酸的氢离子浓度与其一级解离常数的平方根成正比，酸根离子浓度近似等于其二级解离常数。

例 4.4 已知 H_2S 的 $K_{a1}^{\ominus} = 1.1 \times 10^{-7}$，$K_{a2}^{\ominus} = 1.0 \times 10^{-14}$。计算浓度为 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 H_2S 水溶液中的 $c(H^+)$、$c(HS^-)$ 和 $c(S^{2-})$。

解 $c(H^+)/c^{\ominus} = \sqrt{\frac{c(H_2S)}{c^{\ominus}} K_{a1}^{\ominus}} = \sqrt{0.1 \times 1.1 \times 10^{-7}} = 1.0 \times 10^{-4}$

所以

$$c(H^+) = 1.0 \times 10^{-4}\, mol \cdot L^{-1}$$
$$c(HS^-) = c(H^+) = 1.0 \times 10^{-4}\, mol \cdot L^{-1}$$
$$c(S^{2-})/c^{\ominus} = K_{a2}^{\ominus} = 1.0 \times 10^{-14}$$

所以

$$c(S^{2-}) = 1.0 \times 10^{-14}\, mol \cdot L^{-1}$$

若将 H_2S 的一级解离平衡方程与二级解离平衡方程两边相加，则有

$$H_2S(aq) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + S^{2-}(aq)$$

在其 $K^{\ominus}$ 表达式的分子和分母上各乘以 $c(HS^-)$

$$K^{\ominus} = \frac{[c(H^+)/c^{\ominus}]^2 \cdot c(S^{2-})/c^{\ominus}}{c(H_2S)/c^{\ominus}} \times \frac{c(HS^-)}{c(HS^-)}$$
$$= K_{a1}^{\ominus} \cdot K_{a2}^{\ominus} = 1.1 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-14} = 1.1 \times 10^{-21}$$

上式并不表明，每当有1个S^{2-}(aq)被解离出来，就同时有2个H^+(aq)被解离出来，只说明平衡时溶液中H^+(aq)、S^{2-}(aq)和H_2S(aq)三者浓度符合$K^{\ominus}$表达式。由此可知，当在H_2S(aq)中加入一定量强酸(此时溶液的酸性由加入的强酸决定)时，平衡会向左移动，S^{2-}(aq)的浓度因而降低。可见，通过调节溶液中H^+(aq)浓度(即调节pH)可控制溶液中S^{2-}(aq)离子浓度。利用此法可在化工生产和实验室中使某些金属离子以硫化物的形式从溶液中沉淀分离出来。

4. 同离子效应与缓冲溶液

(1) 同离子效应　如在弱电解质HAc溶液中，加入强电解质NaAc，由于NaAc全部解离成Na^+(aq)和Ac^-(aq)，使溶液中Ac^-(aq)浓度增加，HAc的解离平衡向左移动，使溶液中$c(H^+)$减小，从而降低了HAc的解离度。

$$\mathrm{HAc(aq)} \rightleftharpoons \mathrm{H^+(aq)} + \mathrm{Ac^-(aq)}$$
$$\mathrm{NaAc(aq)} \longrightarrow \mathrm{Na^+(aq)} + \mathrm{Ac^-(aq)}$$

这种在弱电解质溶液中，加入与弱电解质具有相同离子的强电解质，使弱电解质解离平衡向左移动的现象叫做同离子效应。

同样，在$NH_3 \cdot H_2O$中加入NH_4Cl也会产生同离子效应。

(2) 缓冲溶液　缓冲溶液是指由弱酸(或弱碱)及其强碱(或其强酸)盐组成的混合溶液，其pH在一定范围内不因稀释或外加少量酸(或碱)而发生显著变化。

[演示实验]

在两支试管中加入等量蒸馏水，向其中一支试管加入适量的标准缓冲溶液，并向两支试管中加入两滴酚酞指示剂，再分别向两支试管中各加入一滴NaOH溶液，观察实验现象。

例如，在HAc-NaAc缓冲溶液中，由于NaAc完全解离，溶液中的Ac^-浓度较高；因同离子效应使HAc的解离度降低，以至于HAc浓度接近未解离时的浓度。因此，弱酸分子与弱酸根离子浓度都较高，这是HAc-NaAc这类缓冲溶液的特点。同样在$NH_3 \cdot H_2O$-NH_4Cl缓冲溶液中，也存在着较高浓度的弱碱分子与铵根离子。

缓冲溶液的缓冲作用就在于溶液中有大量的未解离的弱酸(或弱碱)分子及其相应盐的离子。当外界因素引起$c(H^+)$[或$c(OH^-)$]降低时，弱酸(或弱碱)就离解出H^+(或OH^-)；当外界因素引起$c(H^+)$[或$c(OH^-)$]增加时，大量存在的弱酸盐(或弱碱盐)的离子便会“结合”增加的H^+(或OH^-)，从而维持溶液中$c(H^+)$[或$c(OH^-)$]基本不变。如HAc-NaAc缓冲溶液的缓冲作用原理可简略表示为

$$\mathrm{HAc(aq)} \xrightleftharpoons[\text{加入 } H^+ \text{ 会被 } Ac^- \text{(大量)结合生成 HAc,而维持 } H^+ \text{ 浓度近似不变}]{\text{加入 } OH^- \text{ 会结合 } H^+ \text{,但由于 HAc(大量)继续解离,可维持 } H^+ \text{ 浓度近似不变}} \mathrm{H^+(aq) + Ac^-(aq)}$$

具体可表示为

	$\mathrm{HAc(aq)} \rightleftharpoons$	$\mathrm{H^+(aq)} +$	$\mathrm{Ac^-(aq)}$
起始浓度/$(\mathrm{mol \cdot L^{-1}})$	c_a	0	$c_{盐}$
平衡浓度/$(\mathrm{mol \cdot L^{-1}})$	$c_a - c_x$	c_x	$c_{盐} + c_x$

则

$$K_a^{\ominus} = \frac{c(\mathrm{H^+})/c^{\ominus} \cdot c(\mathrm{Ac^-})/c^{\ominus}}{c(\mathrm{HAc})/c^{\ominus}} = \frac{c_x(c_{盐} + c_x)}{c_a - c_x}$$

因为

$$c_a - c_x \approx c_a \quad c_{盐} + c_x \approx c_{盐}$$

所以

$$K_a^{\ominus} = \frac{c_x c_{盐}}{c_a}$$

$$c_x = K_a^{\ominus} \frac{c_a}{c_{盐}}$$

即

$$c(\mathrm{H^+})/c^{\ominus} = K_a^{\ominus} \frac{c_a}{c_{盐}} \tag{4.14}$$

两边取负对数得

$$-\lg[c(\mathrm{H^+})/c^{\ominus}] = -\lg K_a^{\ominus} - \lg \frac{c_a}{c_{盐}}$$

即

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a^{\ominus} - \lg \frac{c_a}{c_{盐}} \tag{4.15}$$

对于 $\mathrm{NH_3 \cdot H_2O - NH_4Cl}$ 缓冲溶液体系,同样可得

$$c(\mathrm{OH^-})/c^{\ominus} = K_b^{\ominus} \frac{c_b}{c_{盐}} \tag{4.16}$$

$$\mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_b^{\ominus} - \lg \frac{c_b}{c_{盐}} \tag{4.17}$$

$$pH=14-pOH=14-pK_b^{\ominus}+\lg\frac{c_b}{c_{盐}} \tag{4.18}$$

式(4.15)为弱酸及其强碱盐缓冲溶液的 pH 计算公式,此式说明缓冲溶液的 pH 与 $pK_a^{\ominus}$ 及 $c_a/c_{盐}$ 比值有关。每种缓冲溶液都有一定的缓冲能力。缓冲能力的大小取决于 c_a与 $c_{盐}$及其比值的大小。当 c_a与 $c_{盐}$较大,且 $c_a/c_{盐}$接近1时,缓冲能力较大。当 $c_a/c_{盐}=1$ 时,缓冲能力最大,此时 $pH=pK_a^{\ominus}$。当 $c_a/c_{盐}$较大或较小时,溶液的缓冲能力较低。一般缓冲溶液的 $c_a/c_{盐}$在 0.1～10 之间,因此缓冲溶液的缓冲范围为

$$pH=pK_a^{\ominus}\pm1 \tag{4.19}$$

式(4.18)为弱碱及其强酸盐缓冲溶液 pH 的计算公式。

对于 $NH_3\cdot H_2O-NH_4Cl$ 缓冲溶液,同样可得

$$pOH=pK_b^{\ominus}\pm1 \tag{4.20}$$

即

$$pH=14-pK_b\mp1 \tag{4.21}$$

例 4.5 将 2.0 $mol\cdot L^{-1}$的 HAc 与 2.0 $mol\cdot L^{-1}$的 NaAc 溶液等体积混合。

(1) 计算此缓冲溶液的 pH。

(2) 将 10 mL 0.1 $mol\cdot L^{-1}$的 HCl 溶液加到上述 90 mL 溶液中,计算所得溶液的 pH。

解 (1) 等体积混合后的各物质的初始浓度为

$$c(HAc)=1.0\ mol\cdot L^{-1},c(Ac^-)=1.0\ mol\cdot L^{-1}$$

查附录 6 得 $K_a^{\ominus}=1.8\times10^{-5}$,由式(4.14)得

$$c(H^+)/c^{\ominus}=K_a^{\ominus}\ \frac{c_a}{c_{盐}}=1.8\times10^{-5}$$

$$pH=-\lg(1.8\times10^{-5})=4.74$$

(2) 加入 HCl 后,由于体积改变,所导致的各物质的初始浓度分别为

$$c(HAc)=\frac{90}{100}\times1.0\ mol\cdot L^{-1}=0.9\ mol\cdot L^{-1}$$

$$c(Ac^-)=\frac{90}{100}\times1.0\ mol\cdot L^{-1}=0.9\ mol\cdot L^{-1}$$

$$c(HCl)=\frac{10}{100}\times0.1\ mol\cdot L^{-1}=0.01\ mol\cdot L^{-1}$$

加入 HCl 后,由于 $H^+(aq)$与 $Ac^-(aq)$全部结合生成 HAc(因为溶液中有大量的 Ac^-),所以 HAc 和 Ac^- 的总浓度分别为

$$c(HAc)=(0.9+0.01)mol\cdot L^{-1}=0.91\ mol\cdot L^{-1}$$

$$c(Ac^-)=(0.9-0.01)mol\cdot L^{-1}=0.89\ mol\cdot L^{-1}$$

代入式(4.14)

$$c(H^+)/c^\ominus = K_a^\ominus \frac{c_a}{c_{盐}} = 1.8\times10^{-5}\times\frac{0.91}{0.89} = 1.84\times10^{-5}$$

即

$$pH = -\lg(1.84\times10^{-5}) = 4.73$$

与(1)比较，pH 只降低了 0.01。若是将 10 mL 0.1 mol·L^{-1}的 NaOH 溶液加到上述 90 mL溶液中，通过计算可知，与(1) 比较，pH 只会增加 0.01。

由上述计算可知，缓冲溶液确实能抵抗少量酸或碱而保持自身 pH 基本不变。但是若在纯水中加入少量酸或碱，则 pH 变化很大。例如，在 90 mL 水中加入 10 mL 0.1 mol·L^{-1}盐酸时，水的 pH 由 7 变成 2，改变了 5 个单位。

另外，为讨论方便，还可将式(4.14)写成

$$c(H^+)/c^\ominus = K_a^\ominus \frac{c_a}{c_{盐}} = K_a^\ominus \frac{n_a/V}{n_{盐}/V} = K_a^\ominus \frac{n_a}{n_{盐}}$$

所以 $c(H^+)$与 $n_a/n_{盐}$有关，而与缓冲溶液的总体积无关，所以，稀释时缓冲溶液也能保持 pH 基本不变。

(3) 缓冲溶液的应用和选择　缓冲溶液在工业、农业、生物学等方面应用很广。例如，在硅半导体器件的生产过程中，需要用氢氟酸(HF 的水溶液)腐蚀以除去硅片表面没有用胶膜保护的那部分氧化膜 SiO_2，反应为

$$SiO_2 + 6HF \xlongequal{} H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

如果单独用 HF 溶液作腐蚀液，水合 H^+ 浓度太大，而且随着反应的进行水合 H^+ 浓度会发生较大变化，即 pH 不稳定，造成腐蚀的不均匀，因此需应用 HF 和 NH_4F 的缓冲溶液来腐蚀，才能达到工艺的要求。

又如，金属器件进行电镀时，电镀液中常用缓冲溶液来控制一定的 pH。在制革、染料等工业及化学分析中也要用到缓冲溶液。

在土壤中，由于含有 $H_2CO_3-NaHCO_3$ 和 $NaH_2PO_4-Na_2HPO_4$，以及其他有机弱酸和共轭碱所组成的复杂的缓冲系统，能使土壤维持一定的 pH，从而保证了植物的正常生长。

人体的血液也依赖 $H_2CO_3-NaHCO_3$ 等所形成的缓冲系统，以维持 pH 在 7.4 附近。如果酸碱度突然发生改变，就会引起"酸中毒"或"碱中毒"症，当 pH 降至 7.0 或增至 7.8 时，将导致人的死亡。

在实际工作中常会遇到缓冲溶液的选择问题。从式(4.15)可以看出：缓冲溶液的 pH 值取决于 K_a值以及缓冲对的两种物质浓度之比值，且两种物质浓度之比值最好趋于 1。如果此比值为 1，则

$$c(H^+) = K_a$$
$$pH = pK_a$$

所以，在选择具有一定 pH 的缓冲溶液时，应当选用 pK_a 接近或等于该 pH 的弱酸与强碱盐的混合溶液。例如，如果需要 pH＝5 左右的缓冲溶液，选用 HAc－NaAc 的混合溶液比较适宜，因为 HAc 的 pK_a 等于 4.75，与所需的 pH 接近。同样，如果需要 pH＝9、pH＝7 左右的缓冲溶液，则可以分别选用 NH_3-NH_4Cl、$NaH_2PO_4-Na_2HPO_4$ 的缓冲溶液，具体可参考表 4.5。

表 4.5 常用缓冲溶液及其 pH 范围

pH 范围	组成		酸的 pK_a
	酸性组分	碱性组分	
2.8～4.6	甲酸（HCOOH）	氢氧化钠（NaOH）	3.75
3.4～5.1	苯乙酸（$C_6H_5CH_2COOH$）	苯乙酸钠（$C_6H_5CH_2COONa$）	4.31
3.7～5.6	乙酸（HAc）	乙酸钠（NaAc）	4.75
4.1～5.9	邻苯二甲酸氢钾（$KOOCC_6H_4COOH$）	氢氧化钠（NaOH）	5.41
5.9～8.0	磷酸二氢钠（NaH_2PO_4）	磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）	7.21
7.8～10.0	硼酸（H_3BO_3）	氢氧化钠（NaOH）	9.14
8.3～10.2	氯化铵（NH_4Cl）	氨（NH_3）	9.25
9.6～11.0	碳酸氢钠（$NaHCO_3$）	碳酸钠（Na_2CO_3）	10.25

4.5.2 沉淀－溶解平衡

在工业生产中，经常要利用沉淀反应来制备材料、分离杂质、处理污水和鉴定离子等。怎样判断沉淀能否生成？如何使沉淀析出更趋完全？又如何使沉淀溶解？为了解决这些问题，就需要研究在含有难溶电解质和水的系统中所存在的固体和液体中离子之间的平衡，即沉淀－溶解平衡。

1. 溶度积——$K_{sp}^{\ominus}$

任何难溶的电解质在水中总是或多或少地溶解，绝对不溶解的物质是不存在的。通常把在 100 g 水中溶解小于 0.01 g 的物质称为难溶物。难溶电解质在水中溶解的部分是完全解离的，即溶解多少就解离多少。

例如，AgCl 的解离平衡如下：

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

在一定温度下溶解达到平衡时的溶液叫饱和溶液，此时溶液中离子浓度的乘积是一常数，称为溶度积常数，简称溶度积，用 K_{sp}（sp，solubility product）表示。AgCl 的溶度积表示为

$$K_{sp}^{\ominus}(AgCl) = c(Ag^+)/c^{\ominus} \cdot c(Cl^-)/c^{\ominus}$$

式中各物质浓度均为溶解平衡时的浓度，固体浓度在 $K_{sp}^{\ominus}$ 表达式中不出现。

显然，$K_{sp}^{\ominus}$的大小反映了物质的溶解能力。

对于$PbCl_2$、$Ca_3(PO_4)_2$以及$Mg(OH)_2$等一个分子能解离出两个或多个相同离子的难溶电解质，在书写其$K_{sp}^{\ominus}$表达式时，应如同写平衡常数的方法一样，各离子浓度取解离方程式中该离子的系数为指数：

$$K_{sp}^{\ominus}(PbCl_2)=c(Pb^{2+})/c^{\ominus}\cdot[c(Cl^-)/c^{\ominus}]^2$$

$$K_{sp}^{\ominus}(Ca_3(PO_4)_2)=[c(Ca^{2+})/c^{\ominus}]^3\cdot[c(PO_4^{3-})/c^{\ominus}]^2$$

$$K_{sp}^{\ominus}(Mg(OH)_2)=c(Mg^{2+})/c^{\ominus}\cdot[c(OH^-)/c^{\ominus}]^2$$

$K_{sp}^{\ominus}$可由实验测得，亦可由$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K_{sp}^{\ominus}$计算，或由其他方法求得。附录8列出了部分难溶电解质$K_{sp}^{\ominus}$的值。

溶度积($K_{sp}^{\ominus}$)和溶解度(c)都可用来衡量某难溶物质的溶解能力，它们之间可以互相换算。

例 4.6 已知$Ca_3(PO_4)_2$的$K_{sp}^{\ominus}$为2.0×10^{-29}，求：

(1) $Ca_3(PO_4)_2$在纯水中的溶解度。

(2) $Ca_3(PO_4)_2$在$0.10\ mol\cdot L^{-1}\ Na_3PO_4$溶液中的溶解度。

解 (1) $Ca_3(PO_4)_2(s)\rightleftharpoons 3Ca^{2+}(aq)+2PO_4^{3-}(aq)$

平衡浓度/($mol\cdot L^{-1}$)　　$3c$　　$2c$

$$K_{sp}^{\ominus}=[c(Ca^{2+})/c^{\ominus}]^3\cdot[c(PO_4^{3-})/c^{\ominus}]^2$$
$$=(3c)^3\cdot(2c)^2=2.0\times10^{-29}$$
$$c=6.2\times10^{-7}$$

即$Ca_3(PO_4)_2$在纯水中的溶解度为$6.2\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$。

(2) $Ca_3(PO_4)_2(s)\rightleftharpoons 3Ca^{2+}(aq)+2PO_4^{3-}(aq)$

起始浓度/($mol\cdot L^{-1}$)　　0　　0.10

平衡浓度/($mol\cdot L^{-1}$)　　$3c$　　$2c+0.10$

因为c很小，所以$2c+0.10\approx0.10$，则

$$K_{sp}^{\ominus}=[c(Ca^{2+})/c^{\ominus}]^3[c(PO_4^{3-})/c^{\ominus}]^2$$
$$=(3c)^3(2c+0.10)^2$$
$$\approx(3c)^3(0.10)^2=2.0\times10^{-29}$$
$$c=4.2\times10^{-10}$$

即$Ca_3(PO_4)_2$在$0.10\ mol\cdot L^{-1}\ Na_3PO_4$溶液中溶解度为$4.2\times10^{-10}\ mol\cdot L^{-1}$。

由此可见，难溶电解质的溶解平衡也受同离子效应的影响。又如

$$AgCl(s)\rightleftharpoons Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$$

$$\xleftarrow{\quad NaCl\quad}$$

$$\xleftarrow{\quad AgNO_3\quad}$$

即在 AgCl(s)的饱和溶液中，加入 NaCl 或 $AgNO_3$，由于同离子效应，使平衡左移，AgCl(s)溶解度降低。

2. 溶度积规则及其应用

(1) 溶度积规则　对一给定难溶电解质来说，在一定条件下沉淀能否生成或溶解可用溶度积的概念来判断。例如，当混合两种电解质的溶液时，若有关的两种相对离子浓度(以溶解平衡中该离子的化学计量数为指数)的乘积(即离子积 J)大于由该两种有关离子所组成物质的溶度积(即 $K_{sp}^{\ominus}$)，就会产生该物质的沉淀；若离子积小于溶度积，则不能产生沉淀。又如，往含有沉淀的溶液中(此时有关相对离子浓度的乘积等于溶度积)加入某种物质而使其中某一离子浓度减小，由于相对离子浓度的乘积小于溶度积，则沉淀必将溶解。

这里相对离子浓度乘积的表达式为

$$J=[c(A^{m+})/c^{\ominus}]^n[c(B^{n-})/c^{\ominus}]^m$$

简写为

$$J=[c(A^{m+})]^n[c(B^{n-})]^m$$

如上所述，根据溶度积与离子积的相对大小判断沉淀生成和溶解的方法叫做溶度积规则。

$J=[c(A^{m+})]^n\cdot[c(B^{n-})]^m>K_{sp}^{\ominus}$　过饱和溶液，有沉淀生成

$J=[c(A^{m+})]^n\cdot[c(B^{n-})]^m=K_{sp}^{\ominus}$　饱和溶液，沉淀与溶解处于平衡

$J=[c(A^{m+})]^n\cdot[c(B^{n-})]^m<K_{sp}^{\ominus}$　未饱和溶液，无沉淀(或沉淀溶解)

例 4.7　在 0.004 $mol\cdot L^{-1}$ $AgNO_3$溶液中，加入等体积的 0.04 $mol\cdot L^{-1}$的 $K_2C_2O_4$溶液，有无 $Ag_2C_2O_4$沉淀生成？若有，则沉淀后溶液中的 Ag^+ 和 $C_2O_4^{2-}$ 离子的浓度各是多少？

解

$$Ag_2C_2O_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq)+C_2O_4^{2-}(aq)$$

$$\begin{aligned}J&=[c(Ag^+)/c^{\ominus}]^2\cdot c(C_2O_4^{2-})/c^{\ominus}\\&=(0.002)^2(0.02)\\&=8\times10^{-8}>K_{sp}^{\ominus}=3.4\times10^{-11}\end{aligned}$$

所以有 $Ag_2C_2O_4$ 沉淀生成。

要确定生成沉淀后，溶液中离子的浓度，需进行平衡计算：

	$Ag_2C_2O_4(s) \rightleftharpoons$	$2Ag^+(aq)$	$+C_2O_4^{2-}(aq)$
起始浓度/($mol\cdot L^{-1}$)		0.002	0.02
完全反应后浓度/($mol\cdot L^{-1}$)		0	0.019
平衡浓度/($mol\cdot L^{-1}$)		$2c_x$	$0.019+c_x$

$$\begin{aligned}K_{sp}^{\ominus}&=[c(Ag^+)/c^{\ominus}]^2\cdot c(C_2O_4^{2-})/c^{\ominus}\\&=(2c_x)^2(0.019+c_x)=3.4\times10^{-11}\end{aligned}$$

因为 c_x 很小，所以 $0.019+c_x\approx0.019$。解得

$$c_x=2.1\times10^{-5}$$

$$2c_x = 4.2 \times 10^{-5}$$

溶液中 Ag^+ 的浓度为 4.2×10^{-5} mol·L^{-1}，$C_2O_4^{2-}$ 的浓度为 0.019 mol·L^{-1}。

例 4.8 某溶液中含有 1.0 mol·L^{-1}的 Ni^{2+} 和 0.1 mol·L^{-1}的 Fe^{3+}，当逐滴加入 NaOH 溶液时(忽略溶液体积的改变)，问：

(1) 哪种离子先沉淀，哪种离子后沉淀？沉淀能否达到两种离子的分离？

(2) 要想使 Fe^{3+} 沉淀完全，Ni^{2+} 不沉淀，溶液的 pH 需控制在什么范围？

解 (1) 由附录 8 查出溶度积常数，根据溶度积规则，可以分别计算出生成 $Fe(OH)_3$ 和 $Ni(OH)_2$ 沉淀所需要的 OH^- 的最低浓度。

$$\frac{c(OH^-)}{c^\ominus} = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^\ominus(Fe(OH)_3)}{c(Fe^{3+})/c^\ominus}} = \sqrt[3]{\frac{4\times10^{-38}}{0.1}} = 1.59\times10^{-13}$$

所以 $Fe(OH)_3$ 开始沉淀时，$c(OH^-)$ 为 1.59×10^{-13} mol·L^{-1}。

$$\frac{c(OH^-)}{c^\ominus} = \sqrt{\frac{K_{sp}^\ominus(Ni(OH)_2)}{c(Ni^{2+})/c^\ominus}} = \sqrt{\frac{2.0\times10^{-15}}{1.0}} = 4.47\times10^{-8}$$

所以 $Ni(OH)_2$ 开始沉淀时，$c(OH^-)$ 为 4.47×10^{-8} mol·L^{-1}，此时溶液中的 Fe^{3+} 的浓度仅为 4.48×10^{-16} mol·L^{-1}。可见，在 $Ni(OH)_2$ 开始沉淀时，Fe^{3+} 早已沉淀完全了[$c(Fe^{3+}) < 10^{-5}$ mol·L^{-1}]。显然通过沉淀可以达到 Fe^{3+}、Ni^{2+} 两种离子的分离。

一般来说，任一种沉淀开始时，若溶液中先发生沉淀的离子浓度小于或等于 10^{-5} mol·L^{-1} 时，则能够实现沉淀分离，反之则不能。此题即为通过沉淀实现分离的一个例子。

(2) 由(1)计算可知，欲不生成 $Ni(OH)_2$ 沉淀，则溶液的 OH^- 浓度应小于 4.47×10^{-8} mol·L^{-1}，即

$$pOH > -\lg(4.47\times10^{-8}) \approx 7.3$$

$$pH < 14-7.3 = 6.7$$

要使 Fe^{3+} 沉淀完全，必须使 $c(Fe^{3+}) \leqslant 10^{-5}$ mol·L^{-1}，则溶液的 OH^- 浓度应为

$$\frac{c(OH^-)}{c^\ominus} > \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^\ominus(Fe(OH)_3)}{c(Fe^{3+})/c^\ominus}} = \sqrt[3]{\frac{4\times10^{-38}}{10^{-5}}} = 1.59\times10^{-11}$$

则

$$c(OH^-) > 1.59\times10^{-11} \text{ mol·L}^{-1}$$

则

$$pOH < -\lg(1.59\times10^{-11}) = 10.8$$

$$pH > 3.2$$

因此，溶液的 pH 应控制在 3.2～6.7 范围之内，方能使 Fe^{3+} 沉淀完全，而 Ni^{2+} 不沉淀。

(2) 溶液中的多重平衡　无论是弱电解质的解离平衡，还是难溶电解质的溶解平衡，都属于电解质的解离平衡。有时体系中可能同时存在两种或两种以上电解质的解离平衡，称为多重平衡。多重平衡比单一平衡要复杂一些，它们是由几个单一的解离平衡组成的，且往往互相制约，如下列反应：

① $Zn^{2+}(aq)+H_2S(aq) \rightleftharpoons ZnS(s)\downarrow +2H^+(aq)$

② $AgCl(s)+2NH_3(aq) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(aq)+Cl^-(aq)$

③ $[Ag(NH_3)_2]^+(aq)+2H^+(aq) \rightleftharpoons Ag^+(aq)+2NH_4^+(aq)$

④ $CaSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons CaCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$

这些反应中，都存在着多重平衡。例如，反应①由以下两个解离平衡组成：

$$H_2S(aq) \rightleftharpoons 2H^+(aq)+S^{2-}(aq)$$
$$S^{2-}(aq)+Zn^{2+}(aq) \rightleftharpoons ZnS(s)\downarrow$$

如何判断反应进行的方向呢？可以通过热力学判据，也可以用这些反应的平衡常数来估计反应进行的方向。若利用平衡常数来判断，那么，怎样求得多重平衡的平衡常数(叫做综合平衡常数，常用 $K_c^{\ominus}$ 表示)呢？下面以反应①、③为例来说明。

对于①式

$$\begin{aligned}K_c^{\ominus} &= \frac{[c(H^+)/c^{\ominus}]^2}{c(Zn^{2+})/c^{\ominus}\cdot c(H_2S)/c^{\ominus}} \\ &= \frac{[c(H^+)/c^{\ominus}]^2}{c(Zn^{2+})/c^{\ominus}\cdot c(H_2S)/c^{\ominus}}\times\frac{c(S^{2-})/c^{\ominus}}{c(S^{2-})/c^{\ominus}}=\frac{K_{a1}^{\ominus}K_{a2}^{\ominus}}{K_{sp}^{\ominus}(ZnS)} \\ &= \frac{1.1\times10^{-7}\times1.0\times10^{-14}}{1.6\times10^{-24}}=690\end{aligned}$$

对于③式

$$\begin{aligned}K_c^{\ominus} &= \frac{c(Ag^+)/c^{\ominus}\cdot[c(NH_4^+)/c^{\ominus}]^2}{c[Ag(NH_3)_2^+]/c^{\ominus}\cdot[c(H^+)/c^{\ominus}]^2} \\ &= \frac{c(Ag^+)/c^{\ominus}\cdot[c(NH_4^+)/c^{\ominus}]^2}{c[Ag(NH_3)_2^+]/c^{\ominus}\cdot[c(H^+)/c^{\ominus}]^2}\times\frac{[c(NH_3)/c^{\ominus}]^2}{[c(NH_3)/c^{\ominus}]^2} \\ &= K_{不稳}^{\ominus}\times\frac{[c(NH_4^+)/c^{\ominus}]^2}{[c(H^+)/c^{\ominus}]^2[c(NH_3)/c^{\ominus}]^2}\times\frac{[c(OH^{-1})/c^{\ominus}]^2}{[c(OH^{-1})/c^{\ominus}]^2} \\ &= \frac{K_{不稳}^{\ominus}(K_b^{\ominus})^2}{(K_w^{\ominus})^2}=\frac{8.9\times10^{-8}\times(1.8\times10^{-5})^2}{(10^{-14})^2}=2.9\times10^{11}\end{aligned}$$

上式中 $K_{不稳}^{\ominus}$ 为配离子 $Ag(NH_3)_2^+$ 的不稳定常数(见第七章)。

综合平衡常数 $K_c^{\ominus}$ 的大小不仅表示了反应进行的限度，也为判断反应进行的方向提供了依据。例如，反应①$K_c^{\ominus}$ 为 690，反应限度不大，说明在一定的条件下，往 Zn^{2+} 溶液中通入 $H_2S(g)$，可以有 ZnS 沉淀生成；而把酸加入到 ZnS 沉淀中时，它也可以溶解。反应③ $K_c^{\ominus}$ 为 2.9×10^{11}，可见反应限度较大，说明 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 易受酸破坏。

利用多重平衡的综合平衡常数 $K_c^{\ominus}$ 还可进行有关的定量计算。

例 4.9 求 ZnS 在 0.10 $mol \cdot L^{-1}$ 的 H_2S 和 pH 等于 3.0 的缓冲溶液中的溶解度。

解 $$ZnS(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + H_2S(aq)$$

起始浓度/($mol \cdot L^{-1}$)　　10^{-3}　　　　0.10

平衡浓度/($mol \cdot L^{-1}$)　　$10^{-3} - 2c_x$　　c_x　　$0.10 + c_x$

$$K_c^{\ominus} = \frac{c_x(0.10 + c_x)}{(10^{-3} - 2c_x)^2}$$

由前述反应①可知

$$K_c^{\ominus} = \frac{K_{sp}^{\ominus}}{K_{a1}^{\ominus} K_{a2}^{\ominus}} = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{1.1 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-14}} = 1.45 \times 10^{-3}$$

因为
$$0.10 + c_x \approx 0.10$$
$$10^{-3} - 2c_x \approx 10^{-3}$$

所以
$$\frac{0.10 c_x}{(10^{-3})^2} = 1.45 \times 10^{-3}$$
$$c_x = 1.45 \times 10^{-8}$$

即 ZnS 的溶解度为 1.45×10^{-8} $mol \cdot L^{-1}$。

盐的水解也是多重平衡问题，现通过计算予以说明。

例 4.10 计算 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ Na_2CO_3 溶液的 pH。

解 (1) 写出水解方程式(由于二级水解比一级水解弱得多，所以只考虑一级水解)

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

(2) 根据方程式导出水解平衡常数 K_h(也叫水解常数)

$$K_h^{\ominus} = \frac{c(HCO_3^-)/c^{\ominus} \cdot c(OH^-)/c^{\ominus}}{c(CO_3^{2-})/c^{\ominus}}$$
$$= \frac{c(HCO_3^-)/c^{\ominus} \cdot c(OH^-)/c^{\ominus}}{c(CO_3^{2-})/c^{\ominus}} \times \frac{c(H^+)/c^{\ominus}}{c(H^+)/c^{\ominus}}$$
$$= \frac{K_w^{\ominus}}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{4.8 \times 10^{-11}} = 2.1 \times 10^{-4}$$

(3) 求平衡时各离子的浓度

$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$$

起始浓度/($mol \cdot L^{-1}$)　　0.1　　　　0　　　0

平衡浓度/($mol \cdot L^{-1}$)　　$0.1 - c_x$　　c_x　　c_x

$$\frac{c_x^{\ 2}}{0.1 - c_x} = K_h^{\ominus} = 2.1 \times 10^{-4}$$

因为
$$0.1/K_h^{\ominus} = 0.1/(2.1 \times 10^{-4}) = 476 > 400$$

所以
$$0.1 - c_x \approx 0.1$$

解得
$$c_x = \sqrt{0.1 K_h^{\ominus}}\text{[与式(4.8)类似]}$$
$$= 4.6 \times 10^{-3} (c_x \ll 0.1\text{，可见 } 0.1 - c_x \approx 0.1\text{，近似合理})$$

即
$$c(OH^-)/c^{\ominus} = 4.6 \times 10^{-3}$$

因此
$$pOH = -\lg[c(OH^-)/c^{\ominus}] = -\lg(4.6 \times 10^{-3}) = 2.34$$
$$pH = 14 - pOH = 14 - 2.34 = 11.66$$

(3) 沉淀的转化　在实践中，有时需要将一种沉淀转化为另一种沉淀。例如，锅炉中锅垢的主要组分为 $CaSO_4$。锅垢的导热能力很小(导热系数只有钢铁的 1/50～1/30)，阻碍传热，浪费燃料，还可能引起锅炉或蒸气管的爆裂，造成事故。但 $CaSO_4$ 不溶于酸，难以除去。若用 Na_2CO_3 溶液处理，则可使 $CaSO_4$ 转化为疏松而可溶于酸的 $CaCO_3$ 沉淀，便于锅垢的清除。具体反应如下：

$$
\begin{array}{ccc}
CaSO_4(s) & \rightleftharpoons & Ca^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq) \\
 & & + \\
Na_2CO_3(s) & \longrightarrow & CO_3^{2-}(aq)+2Na^+(aq) \\
 & & \downarrow\uparrow \\
 & & CaCO_3(s)
\end{array}
$$

由于 $CaSO_4$ 的溶度积($K_{sp}=7.10\times10^{-5}$)大于 $CaCO_3$ 的溶度积($K_{sp}=4.96\times10^{-9}$)，在溶液中与 $CaSO_4$ 平衡的 Ca^{2+} 与加入的 CO_3^{2-} 结合生成溶度积更小的 $CaCO_3$ 沉淀，从而降低了溶液中 Ca^{2+} 的浓度，破坏了 $CaSO_4$ 的溶解平衡，使 $CaSO_4$ 不断溶解或转化。

对于某些锅炉用水来说，虽然用 Na_2CO_3 处理已使 $CaSO_4$ 转化为易除去的 $CaCO_3$，但 $CaCO_3$ 在水中仍有一定的溶解度，当锅炉中水不断蒸发时，溶解的少量 $CaCO_3$ 又会不断地沉淀析出。如果要进一步降低已经 Na_2CO_3 处理的锅炉水中 Ca^{2+} 的浓度，还可以再用磷酸三钠 Na_3PO_4 补充处理，使生成磷酸钙 $Ca_3(PO_4)_2$ 沉淀而除去，具体反应为

$$3CaCO_3(s)+2PO_4^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2(s)+3CO_3^{2-}(aq)$$

$Ca_3(PO_4)_2$ 的溶解度为 $1.14\times10^{-7}\,mol\cdot L^{-1}$，比 $CaCO_3$ 的溶解度 $7.04\times10^{-5}\,mol\cdot L^{-1}$ 更小，即反应向着生成更难溶解或更难解离的物质的方向进行。

一般说来，由一种难溶的电解质转化为更难溶的电解质的过程是很易实现的，而反过来，由一种很难溶的电解质转化为不太难溶的电解质就比较困难。但应指出，沉淀的生成或转化除与溶解度或溶度积有关外，还与离子浓度有关。当涉及两种溶解度或溶度积相差不大的难溶物质的转化(尤其有关离子的浓度有较大差别)时，必须进行具体分析或计算，才能明确反应进行的方向。

(4) 沉淀的溶解　在实际工作中，经常会遇到使难溶电解质溶解的问题。根据溶度积规则，只要设法降低难溶电解质饱和溶液中有关离子的浓度，使离子浓度乘积小于它的溶度积，就有可能使难溶电解质溶解。常用的方法有下列几种：

① 利用酸碱反应。众所周知，如果往含有 $CaCO_3$ 的饱和溶液中加入稀盐酸，能使 $CaCO_3$ 溶解，甚至生成 CO_2 气体。这一反应的实质是利用酸碱反应使 CO_3^{2-} 的浓度不断降低，难溶电解质 $CaCO_3$ 的沉淀溶解平衡发生移动，因而使沉

淀溶解。这包括下列平衡和反应：

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

$$CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq)$$

$$HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O(l)$$

总的离子方程式可简化为

$$CaCO_3(s) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

在难溶金属氢氧化物中加入强酸后，由于生成极弱的电解质 H_2O，使 OH^- 浓度大为降低，从而使金属氢氧化物溶解，例如用盐酸溶解 $Fe(OH)_3$，其反应为

$$Fe(OH)_3(s) + 3H^+(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3H_2O(l)$$

② 利用配位反应(有关配合物的概念请见第七章)。当难溶电解质中的金属离子与某些试剂(配位剂)形成配离子时，会使沉淀或多或少地溶解。例如照相底片上未曝光的 AgBr，可用 $Na_2S_2O_3$ 溶液($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 俗称海波)溶解，反应式为

$$AgBr(s) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^{3-}(aq) + Br^-(aq)$$

制造氧化铝的工艺通常是由 Al^{3+} 与 OH^- 反应生成 $Al(OH)_3$，再由 $Al(OH)_3$ 焙烧而得 Al_2O_3。在制取 $Al(OH)_3$ 的过程中，根据同离子效应加入适当过量的沉淀剂 $Ca(OH)_2$，可使溶液中 Al^{3+} 更加完全地沉淀为 $Al(OH)_3$。但应注意不能加入过量强碱如 NaOH，否则 $Al(OH)_3$ 将溶解。通常认为 $Al(OH)_3$ 是两性氢氧化物，加入过量强碱实际上形成了诸如 $Al(OH)_4^-$ 的配离子：

$$Al(OH)_3 + OH^-(\text{过量}) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$$

或

$$Al^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$$

③ 利用氧化还原反应。有一些难溶于酸的硫化物如 CuS、PbS 等，它们的溶度积太小，不能像 FeS 那样溶于非氧化性酸如(HCl)，但可以加入氧化性酸使之溶解，例如加入 HNO_3，使发生下列反应：

$$3CuS(s) + 8HNO_3(\text{稀}) \rightleftharpoons 3Cu(NO_3)_2 + 3S(s) + 2NO(g) + 4H_2O(l)$$

由于 HNO_3 能将 S^{2-} 氧化为 S，从而大大降低了 S^{2-} 的浓度，当 $c(Cu^{2+}) \cdot c(S^{2-}) < K_{sp}(CuS)$ 时，CuS 即可溶解。

思考题与习题

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 物质的量浓度的优点是与温度无关，而质量摩尔浓度和物质的量分数与温度有关。

(2) 直链羧酸通式为 $CH_3(CH_2)_nCOOH$，当 n 值增大时，羧酸在极性溶剂水中的溶解度变小，而在非极性溶剂如 CCl_4 中的溶解度将增大。

(3) 溶液的蒸气压随着溶解的溶质量的增加而增加。

(4) 由于海水和淡水的渗透压不同，所以海水鱼和淡水鱼不能调换生活环境，否则将会引起鱼体细胞的肿胀或萎缩，使其难以生存。

(5) 在氢硫酸(H_2S)中，$H^+(aq)$和 $S^{2-}(aq)$浓度之比应是 2∶1。

(6) 缓冲溶液是指溶液的 pH 不因稀释或外加酸(或碱)而发生明显改变的溶液。

2. 选择题(将正确答案的标号填入空格内，正确答案可以不止一个)：

(1) 通常加热可以使固体在液体中的溶解度增大是由于________。

① 固体在液体中溶解多为吸热过程　② 固体在液体中溶解多为放热过程

③ 固体的熵值增加　④ 液体的熵值增加

(2) 要提高萃取分离的效率，可________。

① 多加萃取剂　② 升高温度

③ 多次萃取　④ 降低温度

(3) 在两只烧杯中分别装上纯水和饱和的糖水，并用钟罩将其罩住，将发现________。

① 装有纯水烧杯中的纯水逐渐增加　② 装有纯水的烧杯中的纯水逐渐减少

③ 装有饱和糖水的烧杯中水逐渐增加　④ 装有饱和糖水的烧杯中水逐渐减少

3. 试用溶度积规则解释下列事实：

(1) $Mg(OH)_2$溶于 NH_4Cl 溶液中。

(2) ZnS 能溶于盐酸和稀硫酸，而 CuS 却不溶于盐酸和稀硫酸，但能溶于硝酸中。

(3) $BaSO_4$不溶于稀盐酸中。

4. 填充题：

(1) 热电厂废水排放造成热污染的原因是________________________________。

(2) 水中加乙二醇可以防冻的原因是________________________________。

(3) 氯化钙和五氧化二磷可用作干燥剂的原因是________________________________。

(4) 人体输液用的生理盐水及葡萄糖溶液的浓度不能随意改变的原因是________________________________。

5. 浓盐酸含 HCl 37.0%(质量分数)，密度为 1.19 $g\cdot cm^{-3}$。计算：

(1) 盐酸的物质的量浓度。

(2) 盐酸的质量摩尔浓度。

(3) HCl 和 H_2O 的物质的量分数。

6. 由于食盐对草地有损伤，因此有人建议用化肥如硝酸铵或硫酸铵代替食盐来融化人行道旁的冰雪。下列化合物各 100 g 溶于 1 kg 水中，问哪一种冰点下降最多？若各 0.1 mol 溶于 1 kg 水中，又问哪一种冰点下降最多？

(1) NaCl　(2) NH_4NO_3　(3) $(NH_4)_2SO_4$

7. 将 3.62 g 尼古丁溶于 73.4 g 水中，其凝固点降低了 0.563 ℃。求尼古丁的相对分子质量。

8. 树干内部树汁上升是渗透作用所致。设树汁是浓度为 0.20 $mol \cdot L^{-1}$ 的溶液，在树汁的半透膜外部水中非电解质浓度为 0.01 $mol \cdot L^{-1}$，试估计在 25 ℃时，树汁能够上升的高度。

9. 25 ℃时，0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 甲胺(CH_3NH_2)溶液的解离度为 6.9%：

$$CH_3NH_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(aq) + OH^-(aq)$$

试问：相同浓度的甲胺与氨水哪个碱性强？

10. 在 1 L 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ HAc 溶液中，需加入多少克的 $NaAc \cdot 3H_2O$ 才能使溶液的 pH 为 5.5？(假设 $NaAc \cdot 3H_2O$ 的加入不改变 HAc 的体积)。

11. 某一元弱碱(MOH)的相对分子质量为 125，在 25 ℃时将 1 g 此碱溶于 0.1 L 水中，所得溶液的 pH 为 11.9，求该弱碱的解离常数 $K_b^\ominus$。

12. 将 $Pb(NO_3)_2$ 溶液与 $BaCl_2$ 溶液混合，设混合液中 $Pb(NO_3)_2$ 的浓度为 0.20 $mol \cdot L^{-1}$，问：

(1) 在混合溶液中 Cl^- 的浓度等于 5.0×10^{-4} $mol \cdot L^{-1}$ 时，是否有沉淀生成？

(2) 混合溶液中 Cl^- 的浓度多大时，开始生成沉淀？

(3) 混合溶液中 Cl^- 的浓度为 6.0×10^{-2} $mol \cdot L^{-1}$ 时，残留于溶液中 Pb^{2+} 的浓度为多少？

第五章 氧化还原反应与电化学

第一至三章介绍了化学热力学和化学动力学，这些是化学基本原理（理论）的重要组成部分。我们学习这些理论的目的是为了应用，本章将用所学的理论来讨论一类具体的反应——氧化还原反应。氧化还原反应是一类比较普遍的反应。金属腐蚀是由于氧化还原反应，生命现象中也有很多是氧化还原反应。如植物的光合作用：

$$6CO_2(g)+6H_2O(l) \xrightarrow[光]{叶绿素} C_6H_{12}O_6(s)+6O_2(g)$$

又如，动物伴随着呼吸所发生的氧化还原反应为动物提供了能量。动物呼吸时常伴随着生化分子 NADH（一种还原型辅酶）的再氧化，具体反应步骤如下：

$$NADH(aq) \longrightarrow NAD^+(aq)+H^+(aq)+2e^-$$

$$1/2O_2(g)+2H^+(aq)+2e^- \longrightarrow H_2O(l)$$

总反应为

$$NADH(aq)+H^+(aq)+1/2O_2(g) \longrightarrow NAD^+(aq)+H_2O(l)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -220.02\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$$

上述反应既表明了还原型辅酶的氧化、氧的消耗，又表明在此反应中有水生成。

该反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 远远小于 0，因此该反应是可以自发进行的，且常温下是放热反应。该反应所释放出的能量可以使其他非自发的细胞反应得以顺利进行，从而使动物的新陈代谢得以维持。

制造印刷电路板时用 $FeCl_3$ 腐蚀 Cu 的反应

$$2FeCl_3+Cu = CuCl_2+2FeCl_2$$

也是氧化还原反应，有电子的转移。但是该反应（如同上两个反应一样）的反应物在同一个容器内直接接触进行，电子的转移是无序的，不会产生电流。如果氧化还原反应的反应物间不直接接触，而是利用一种装置（电池）通过导体来实现

电子的转移，电子在导体中定向流动，就可以产生电流。本章主要研究的就是这种有电流产生的氧化还原反应方式。

5.1 氧化数

5.1.1 氧化数的定义

氧化还原反应发生时，常有电子的转移。电子转移的概念可推广到化合物中去，从而引入氧化数的概念。有了氧化数的概念，描述氧化还原反应中发生的变化就会变得很方便。所谓氧化数实际上是人为规定的某元素的一个原子在化合状态时的形式电荷（表观电荷）数。计算形式电荷数时，是假设把每个键中的电子指定给电负性更大的原子。例如，CO_2 中的碳可以认为在形式上失去 4 个电子，形式电荷数是 +4，每个氧原子形式上得到 2 个电子，形式电荷数是 −2，这种形式上的电荷数就表示原子在化合物中的氧化数（亦称氧化值）。

5.1.2 氧化数的有关规定

① 单质的氧化数为零。

② 碱金属、碱土金属在化合物中的氧化数分别为 +1、+2。

③ 在卤化物中，卤素的氧化数为 −1。

④ 氢在化合物中的氧化数一般为 +1，但在活泼金属的氢化物（例如 NaH、CaH_2 等）中，氢的氧化数为 −1。

⑤ 除了过氧化物（如 H_2O_2、Na_2O_2 等中的氧为 −1）、超氧化物（如 KO_2 中氧为 −1/2）及 OF_2（氧为 +2）等以外，氧的氧化数一般为 −2。

⑥ 在多原子分子中，各元素氧化数的代数和为零；在多原子的离子中，所有元素氧化数的代数和等于离子所带的电荷数。

5.1.3 应用举例

例 5.1 计算 $KMnO_4$ 和 MnO_4^- 中 Mn 的氧化数。

解 设 Mn 的氧化数是 x（已知 K 的氧化数是 +1，氧的氧化数是 −2），则

$$(+1)+x+(-2)\times 4=0,\ x=+7$$

即高锰酸钾分子中 Mn 的氧化数为 +7。

$$x+(-2)\times 4=-1,\ x=+7$$

即在高锰酸根离子中 Mn 的氧化数也是 +7。

例 5.2 计算 $S_4O_6^{2-}$ 离子中硫的氧化数。

解 设 $S_4O_6^{2-}$ 中硫的氧化数是 x。则

$$4x+(-2)\times 6=-2, x=+5/2$$

即在 $S_4O_6^{2-}$ 离子中硫的氧化数是+5/2。

例 5.3 计算 CH_4、CH_3Cl、CH_2Cl_2、$CHCl_3$ 和 CCl_4 中碳的氧化数。

解 按上述方法计算可得：CH_4、CH_3Cl、CH_2Cl_2、$CHCl_3$ 和 CCl_4 中，碳的氧化数分别为 −4、−2、0、+2 和 +4，但其化合价却都是 4。

由上述诸例可以看出，氧化数的概念与化合价不同。氧化数不仅可以有正、负值，而且还可以有分数，而化合价永远是整数。

前面我们举的植物光合作用的反应，读者可以根据氧化数的规定和确定方法计算碳的氧化数在反应前后的变化。

氧化还原反应由于伴随着电子的转移，反应前后元素的氧化数会发生变化：氧化数升高的过程称为氧化，氧化数降低的过程叫还原。当一种元素的原子失去电子时，它的氧化数就会升高，我们称该原子被氧化；反之，当一种元素的原子得到电子时，它的氧化数就会降低，我们称该原子被还原。

5.2 原电池及原电池电动势

5.2.1 原电池

1. 原电池的定义

下面的实验是大家都很熟悉的。将 Zn 棒插入硫酸铜溶液中，则在 Zn 棒上将有 Cu 析出，具体反应是

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$$

离子反应方程式为

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

对于这一氧化还原反应，可以进行热力学计算。利用水合离子的数据可得

$$\Delta_r H_m^\ominus = -216.6\ \text{kJ·mol}^{-1} \qquad \Delta_r G_m^\ominus = -212.55\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

可见该氧化还原反应不仅可以自发进行，而且推动力还很大。实验证明反应速率也很快。若这一反应是在烧杯中进行，由于该反应的两种反应物是直接接触的，虽然有电子的转移，但不能产生电流。如果采用一种特殊装置——原电池（如图 5.1 所示），则利用该反应可实现化学能向电能的转变。在图 5.1 的装置中，电子由 Zn 极流向 Cu 极（电流是由 Cu 极流向 Zn 极）。因此，Zn 是负极，进行的是氧化反应：$Zn(s) - 2e^- \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq)$；Cu 是正极，进行的是还原反应：

$Cu^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$。

因此，原电池就是借助氧化还原反应直接产生电流的装置（或是借助氧化还原反应将化学能直接转化为电能的装置）。

图 5.1 所示的原电池称为铜－锌原电池[因这种原电池是英国科学家丹聂耳(Daniell)发明的，又称为丹聂耳电池]。

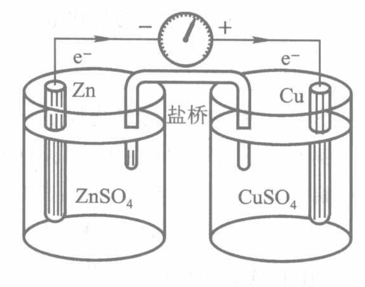


图 5.1 原电池装置示意图

2. 原电池的组成

原电池由三部分组成：两个半电池、盐桥和导线。

(1) 半电池 Cu－Zn 原电池有两个半电池，一个是铜半电池，一个是锌半电池。每个半电池都由电极板和相应的电解质溶液组成，如铜棒和 $CuSO_4$ 溶液，锌棒和 $ZnSO_4$ 溶液。

每个半电池中都有高氧化数的氧化态物质，如 Zn^{2+}、Cu^{2+}，还有低氧化数的还原态物质，如 Zn 和 Cu。氧化态物质和还原态物质组成氧化还原电对，如 Zn^{2+}/Zn、Cu^{2+}/Cu（一般电对的书写规则是：氧化态/还原态）。两个电对分别进行如下反应：

$$Zn^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$$
$$Cu^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

电对的半反应（电极反应）按如下方式书写（以下都是采用这种书写方法）：

$$\text{氧化态}+ze^- \rightleftharpoons \text{还原态}$$

z 为电极氧化或还原反应式中电子的计量数。在原电池中负极（阳极）进行的是氧化反应，在正极（阴极）进行的是还原反应，两极进行的总反应（正极反应减去负极反应）叫电池反应。电池中的“阳极”、“阴极”是按“氧化过程”和“还原过程”来划分，进行氧化反应的电极称为阳极，进行还原反应的电极称为阴极；电池中的正极是指电势高的一极，而负极是指电势低的一极。

(2) 电极的类型

① 第一类电极。这类电极是将某金属或吸附了某种气体的惰性金属电极放在含有该元素离子的溶液中构成的。它又分成两种：

i. 金属－该金属离子电极。如铜电极 Cu/Cu^{2+}、锌电极 Zn/Zn^{2+} 和镍电极 Ni/Ni^{2+} 等。

ii. 气体－离子电极。如氢电极 Pt，H_2/H^+、氯电极 Pt，Cl_2/Cl^- 等。这种电极需要惰性电极材料（一般为 Pt 或石墨）担负输送电子的任务，其电极反应为

$$2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$$

$$Cl_2(g)+2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$$

② 第二类电极。这类电极有两种：

i. 金属－难溶盐电极。这是在金属上覆盖一层该金属的难溶盐，并把它浸入含有该难溶盐对应负离子的溶液中构成的。如甘汞电极 Pt，Hg/Hg_2Cl_2，Cl^-；银－氯化银电极 Ag/AgCl，Cl^- 等，其电极反应分别为

$$Hg_2Cl_2(s)+2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)+2Cl^-(aq)$$

$$AgCl(s)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+Cl^-(aq)$$

ii. 金属－难溶氧化物电极。如锑－氧化锑电极 Sb/Sb_2O_3，H^+，电极反应为

$$Sb_2O_3(s)+6H^+(aq)+6e^- \rightleftharpoons 2Sb(s)+3H_2O(l)$$

③ 第三类电极。此类电极极板为惰性导电材料，起输送电子的作用。参加电极反应的物质存在于溶液中。如 Pt/Fe^{3+}，Fe^{2+}；$Pt/Cr_2O_7^{2-}$，Cr^{3+}，H^+；Pt/MnO_4^-，Mn^{2+}，H^+ 等电极。

近年来出现的新型绿色电池——锂离子电池，它的两极和一般的电池又有所不同。锂离子电池又称摇椅电池(因为电池中的锂离子往返于两极之间而得名)。锂离子电池的正极(阴极)由钴酸锂($LiCoO_2$)等组成，负极由嵌入锂离子的石墨组成(即由石墨层间化合物组成)。锂离子电池在充放电时，锂离子往返于正负极之间。

(3) 盐桥　用以消除电池中液体接界电势的一种装置。盐桥中装有饱和的 KCl 溶液和琼脂制成的胶冻，胶冻的作用是防止管中溶液流出。

盐桥的作用可使由它连接的两溶液保持电中性，否则锌盐溶液会由于锌溶解成为 Zn^{2+} 而带上正电，铜盐溶液会由于铜的析出减少了 Cu^{2+} 而带上负电。显然，随着反应的进行，盐桥中的负离子(例如 Cl^- 离子)移向锌盐溶液，正离子(例如 K^+ 离子)移向铜盐溶液，使锌盐和铜盐溶液一直保持电中性，从而保障了电子通过外电路从锌到铜的不断转移，使锌的溶解和铜的析出过程得以继续进行。

导线的作用是传递电子，沟通外电路。

3. 原电池装置的符号表示

为了书写方便，原电池装置也可用符号表示。

例如，由 Zn^{2+}/Zn 半电池和 H^+/H_2 半电池组成的原电池可以表示为

$$(-)Zn|Zn^{2+}(c_1) \,\vdots\vdots\, H^+(c_2)|H_2(p),Pt(+)$$

以上符号中，“|”表示物相的界面，“ ¦¦ ”表示盐桥，c_1，c_2 分别表示 Zn^{2+} 离子和 H^+ 离子的浓度，p 表示 H_2 的分压，原电池的负极写在左边，正极写在右边(因

此有时在原电池的符号表示中,也可不标明正负)。又如,将 Cu^{2+}/Cu 半电池与 Fe^{3+}/Fe^{2+} 半电池构成一个原电池,其表示式为

$$Cu|Cu^{2+}(c_1) \mathrel{\vdots\vdots} Fe^{3+}(c_2), Fe^{2+}(c_3)|Pt$$

其电极和电池反应为

$$\text{正极} \quad 2Fe^{3+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+}(aq)$$

$$-)\ \text{负极} \quad Cu^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$

$$\text{电池反应} \quad Cu+2Fe^{3+} \rightleftharpoons Cu^{2+}+2Fe^{2+}$$

5.2.2 原电池电动势

原电池两极间能产生电流,说明两极间存在电势差,即构成原电池的两个电极的电势是不等的,那么电极电势是如何产生的呢?

1. 电极电势的产生

电极电势的产生,可用1889年德国化学家能斯特(Nernst)提出的双电层理论来说明。这个理论认为,当把金属放入它的盐溶液中时,由于金属晶体中处于热运动的金属离子受到极性水分子的作用,有离开金属进入溶液的趋势,金属越活泼,这种趋势就越大;另一方面,溶液中的金属离子,由于受到金属表面电子的吸引,有从溶液向金属表面沉积的趋势,溶液中的金属离子浓度越大,这种趋势也越大。在一定浓度的溶液中,如果前一种趋势大于后一种趋势,当达动态平衡时,金属带负电,而溶液带正电。由于正、负电荷的吸引,金属离子不是均匀分布在整个溶液中,而主要集聚在金属表面附近,形成双电层,见图5.2(a),因此在金属和溶液间产生了电势差。如果前一种趋势小于后一种趋势,则在达到动态平衡时,金属带正电,而溶液带负电,同样形成双电层,产生电势差,见图5.2(b)。通常就把这种双电层的电势差称为电极电势(φ)。

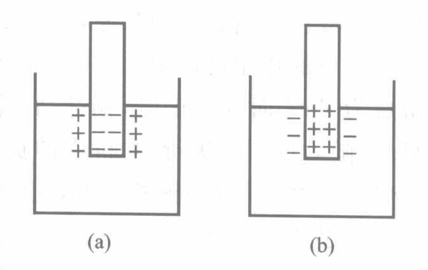


图5.2 金属电极的双电层

原电池的电动势(E)等于正极的电极电势($\varphi_{正}$)减去负极的电极电势($\varphi_{负}$)。即

$$E=\varphi_{正}-\varphi_{负} \tag{5.1}$$

注意:原电池中一般说正、负极,而不说阴、阳极。

应用双电层理论就可以解释Cu-Zn原电池可以产生电流的原因了。由于金

属锌失去电子的趋势比铜大，所以锌片上有较多的负电荷，若用导线把锌片和铜片连接起来，电子就从锌片流向铜片。由于锌片上电子的流出，锌片上的负电荷减少，双电层的平衡被破坏，Zn^{2+}离子就可以不断地进入溶液。与此同时，流到铜片上的电子可以与溶液中的Cu^{2+}离子结合生成金属铜，并在铜片上沉积下来。这样电子不断地从锌片流向铜片，从而产生电流。

[**演示实验**] 口腔电池

将两个不同金属的硬币放在口中，用万用表检测有电流产生(电流在10^{-4} A量级)。为什么会产生电流?

2. 电极电势的测量

单个电极的电势差的绝对值还无法直接测量，于是人们提出了电极电势的概念。电极电势实际上是一个相对电势，它的引入为比较不同电极上电势差的大小，以及计算任何两个电极组成的电池的电动势提供了方便。

要对所有电极的电极电势的大小作出系统的、定量的比较，就必须选择一个参比电极，依此来衡量其他电极的电极电势，这个参比电极称为标准电极。

(1) 标准氢电极 标准氢电极 Pt, H_2(100 kPa) | H^+(1 mol·L^{-1})(简写成NHE)是将镀有铂黑的铂片，放入氢离子浓度为1 mol·L^{-1}的硫酸溶液中，不断通入压力为100 kPa的纯氢气，使铂黑吸附的氢达到饱和，这样铂黑片就像是由氢气构成的电极一样(标准氢电极的结构如图5.3所示)。于是被铂黑吸附的H_2与溶液中的H^+离子建立如下的平衡

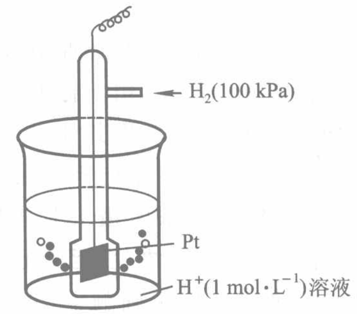


图5.3 标准氢电极结构示意图

$$2H^+(aq, 1\ mol\cdot L^{-1}) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g, 100\ kPa)$$

这时双电层的电势差就是标准氢电极的电势，规定其为零，记为

$$\varphi^\ominus(H^+/H_2) = 0\ V$$

式中，$\varphi^\ominus(H^+/H_2)$为氢电极的标准电极电势，单位为V。

(2) 电极电势的测量 欲测量某电极的电极电势，可将待测电极与标准氢电极组成原电池，测出该原电池的电动势E，即可算出待测电极相对于标准氢电极的电极电势，称为该电极的电极电势。因此，我们以后所用到的电极电势都是相对于标准氢电极的电极电势。

电极电势的大小除了决定于电极物质的本性外，还与浓度(分压)和温度有关(但温度对其影响不大)。为了便于比较，规定组成电极的所有物质都在各自

的标准态下，温度通常为 298.15 K，这时所测得的电极电势叫该电极的标准电极电势，用 $\varphi^{\ominus}$ 表示。

例如，为测量锌电极的标准电极电势，可用标准锌电极 $Zn|Zn^{2+}(1\ mol\cdot L^{-1})$ 与标准氢电极 $Pt, H_2(100\ kPa)|H^+(1\ mol\cdot L^{-1})$ 组成如下原电池：

$$(-)标准氢电极 ¦¦ 待测电极(+)$$

通常规定待测电极（此处为标准锌电极）为正极，它与标准氢电极组成电池的电动势为

$$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{待测}-\varphi^{\ominus}(H^+/H_2)=\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn)-\varphi^{\ominus}(H^+/H_2)$$

实验测得的电动势为 0.7618 V，但上述电池所对应的化学反应是不自发的，因此

$$\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn)=-0.7618\ V$$

用同样的方法，可以测出其他电极的标准电极电势，如 $\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu)=0.341\ 9\ V$，$\varphi^{\ominus}(MnO_4^-/Mn^{2+})=1.507\ V$ 等。这样测得的电极电势叫还原电极电势，本书采用的均是还原电极电势。

在实际应用中，由于标准氢电极的制备和使用均不方便，所以常以其他参比电极代替。最常用的参比电极有甘汞电极和银-氯化银电极等。

(3) 饱和甘汞电极　甘汞电极等参比电极制备简单，使用方便，性能稳定，其标准电极电势已用标准氢电极精确测定，并且得到了公认，所以也称其为二级标准电极。甘汞电极是由 $Hg(l)$、$Hg_2Cl_2(s)$ 以及 KCl 溶液等组成的（见图 5.4），其电极电势与 Cl^- 离子的浓度有关。若是饱和 KCl 溶液，则该电极就称为饱和甘汞电极。饱和甘汞电极的符号为

$$Pt, Hg(l)|Hg_2Cl_2(s), KCl(饱和)$$

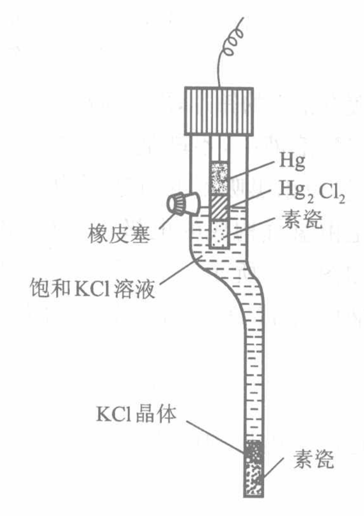


图 5.4　饱和甘汞电极示意图

电极反应为

$$Hg_2Cl_2(s)+2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)+2Cl^-(aq)$$

25 ℃时，饱和甘汞电极的电极电势为 0.241 5 V。

3. 标准电极电势表

为使用方便，书后附录中给出了多数电极的标准电极电势，并列成表。

使用标准电极电势表时应注意以下几点：

(1) 本书采用的是电极反应的还原电势，每一半电池的半反应均写成还原反应形式，即氧化态$+ze^- \rightleftharpoons$还原态，即用电对"氧化态/还原态"表示电极的组成。

(2) $\varphi^\ominus$代数值越小，该电极上越容易发生氧化反应，其还原态物质越易失去电子，是愈强的还原剂；其对应的氧化态物质则愈难得到电子，是愈弱的氧化剂。反之则相反。因此，在表中还原态的还原能力自上而下依次减弱，氧化态的氧化能力依次增强。如 Li 是最强的还原剂，Li^+是最弱的氧化剂；F_2是最强的氧化剂，F^-离子几乎不具有还原性。

(3) $\varphi^\ominus$值与电极反应的化学计量数无关(原因后面可知)。例如：

$$Zn^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Zn(s) \qquad \varphi^\ominus=-0.7618\ V$$
$$2Zn^{2+}(aq)+4e^- \rightleftharpoons 2Zn(s) \qquad \varphi^\ominus=-0.7618\ V$$

(4) $\varphi^\ominus$值的大小，只表示在标准态下(温度为 298 K)水溶液中氧化剂的氧化能力和还原剂还原能力的相对强弱，其数据不适用于高温或非水介质体系。

4. *E* 与 Δ*G* 之间的关系

从上面讨论可以知道，原电池产生电流的原因是原电池有电动势，它是电化学反应的推动力。而我们在第二章讲过，在等温等压条件，ΔG是反应的推动力。因此，ΔG与E之间一定有联系。

因为$\Delta_r G_m = W_{有,max}$，而$W_电 = qE = zFE$，则

$$\Delta_r G_m = -zFE \tag{5.2}$$

式中：$\Delta_r G_m$为反应的吉布斯函数变($kJ\cdot mol^{-1}$)；F为法拉第常数，$F=96\,485\ C\cdot mol^{-1}=96.485\ kJ\cdot V^{-1}\cdot mol^{-1}$，其含义是当原电池的两极在氧化还原反应中有 1 mol 电子(6.023×10^{23}个电子，一个电子的电荷为1.602×10^{-19} C)发生转移时，所转移的电量；E为电池的电动势(V)；z为电池的氧化还原反应式中传递的电子数，它实际上是两个半反应中电子的化学计量数z_1，z_2的最小公倍数。

在标准态下有

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus \tag{5.3}$$

这里需要说明的是，按照本书对功正负号的规定，应当有$\Delta_r G_m = W_{有,max}$，它表明，系统吉布斯函数的减少等于系统所能做的最大有用功。如计算出的$\Delta_r G_m$为负值，就表明系统能对环境做的最大有用功(即$W_电$)也应是负值(即表示在原电池中系统对环境做的功)，该过程一定是自发进行的(系统对环境做功当然是自发)。而$W_电 = zFE$却是正值(因电池电动势总是取正值)，为了与我们规定的功的符号一致，在书写$\Delta_r G_m$与zFE的等式时，人为地加上了"−"号。

式(5.2)、式(5.3)实际上又为我们提供了一种得到 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的方法，即用电动势来计算。而要求电动势，应当知道每个电极的电极电势。每个电极的标准电极电势可查表得到，如果不是标准态时又怎么办呢？这就应当知道浓度对电极电势的影响。

5. 浓度或分压对电极电势的影响

(1) 能斯特(Nernst)公式　对于任一氧化还原反应

$$a\mathrm{A} + f\mathrm{F} \rightleftharpoons g\mathrm{G} + d\mathrm{D}$$

应有

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J$$

将式(5.2)、式(5.3)代入上式可得

$$-zFE = -zFE^\ominus + RT\ln J$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln J$$

$$E = E^\ominus - \frac{2.303RT}{zF}\lg J$$

将 $R=8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，$F=96\ 485\ \mathrm{J\cdot V^{-1}\cdot mol^{-1}}$，$T=298\ \mathrm{K}$ 代入上式得

$$E = E^\ominus - \frac{0.059}{z}\lg J \tag{5.4}$$

此式称为电池电动势的 Nernst 公式。由公式可见，当反应产物的浓度(或分压)增大时，电池电动势减小；当反应物浓度(或分压)增大时，电池电动势增加。

由式(5.4)可得

$$\varphi_{正} - \varphi_{负} = \varphi_{正}^\ominus - \varphi_{负}^\ominus - \frac{0.059}{z}\lg J$$

如果原电池的负极选的是标准氢电极，而正极是待测电极，其电极反应为

$$氧化态 + z\mathrm{e}^- \rightleftharpoons 还原态$$

则可得电极电势与浓度的关系为

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.059}{z}\lg J \tag{5.5}$$

式中：$\varphi^\ominus$ 为标准电极电势(V)；z 为电极反应式中得失电子的化学计量数；J 为反应商。此式即为电极电势的 Nernst 公式。由该式可见，若还原态的浓度(或分压)增大，则电极电势减小；若氧化态的浓度(或分压)增大，则电极电势增大。

一般来说，每一电极都有一极限最低浓度，低于这个浓度 Nernst 公式就不能使用了。例如金属电极中金属离子的浓度一般不能低于 1×10^{-6} mol·L^{-1}。

由电极电势的 Nernst 公式还可以看出，为什么电极电势与半电池反应的化学计量数无关，这点读者可以自己去思考。

(2) Nernst 公式应用举例

例 5.4 计算锂电极中 $c(Li^+)=1\times10^{-3}$ mol·L^{-1}时的电极电势（以后不标明温度都是指温度是 298 K）。

解 $$Li^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Li(s)$$

查附录 9，可得 $$\varphi^\ominus(Li^+/Li)=-3.0405\ V$$

则由 Nernst 公式可得

$$\varphi=\varphi^\ominus+\frac{0.059}{z}\lg\frac{c(Li^+)}{c^\ominus}=-3.0405+\frac{0.059}{1}\lg(1\times10^{-3})=-3.2175\ (V)$$

由于锂电极的标准电极电势代数值很小，因此以它为负极组成原电池的电动势较大。以近年来研制的一种锂-锰电池为例，其放电电压为 2.9 V，可作成纽扣或圆桶式小型电池，应用于便携式电子仪器、小型计算机、电子手表、照相机等，还曾想用作心脏起搏器的电源，但由于这种电池有时会爆炸，因此目前尚无法应用。

由上面的计算结果可以看出，浓度对电极电势的影响不算太大。锂离子浓度减少了 1 000 倍，电极电势才减少不到 0.2 V。

例 5.5 计算在 $c(MnO_4^-)=c(Mn^{2+})=1$ mol·L^{-1}，$c(H^+)=0.1$ mol·L^{-1}时，电对 MnO_4^-/Mn^{2+} 的电极电势。

解 $$MnO_4^-(aq)+8H^+(aq)+5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)+4H_2O(l)$$

查附录 9，可得 $\varphi^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+})=1.507$ V，则由 Nernst 公式可得，$c(H^+)=0.1$ mol·L^{-1}时

$$\varphi=\varphi^\ominus+\frac{0.059}{z}\lg\frac{[c(MnO_4^-)/c^\ominus]\cdot[c(H^+)/c^\ominus]^8}{c(Mn^{2+})/c^\ominus}$$

$$=1.507+\frac{0.059}{5}\lg(0.1)^8=1.413\ (V)$$

例 5.5 的计算结果表明，氢离子浓度对电极电势影响较大。当氢离子浓度由 1 mol·L^{-1}降到 0.1 mol·L^{-1}时，电极电势降低了近 0.1 V。而随着溶液酸性增强，氧化态的氧化能力也增强。正因为如此，$KMnO_4$ 中的 Mn^{7+}，在酸性溶液中可被还原为 Mn^{2+}；在中性溶液中被还原为 MnO_2。而在碱性溶液中只能被还原为 MnO_4^{2-}。

例 5.6 计算 $c(OH^-)=0.1$ mol·L^{-1}时，电对 O_2/OH^- 的电极电势。（假设 $p(O_2)=100$ kPa）

解 $$O_2(g)+2H_2O(l)+4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$$

查附录 9 可得 $\varphi^{\ominus}(O_2/OH^-)=0.401$ V,则由 Nernst 公式可得

$$\varphi=\varphi^{\ominus}+\frac{0.059}{z}\lg\frac{p(O_2)/p^{\ominus}}{[c(OH^-)/c^{\ominus}]^4}$$

$$=0.401+\frac{0.059}{4}\lg\frac{1}{(0.1)^4}=0.461\ (V)$$

氧电极的标准电极电势为 0.401 V,OH^- 浓度降低,其电极电势升高。氢电极和氧电极可以组成燃料电池,燃料电池的特点是参加电池反应的化学组分可不断由外界提供。一般来说由外界提供的有效化学组分可分为燃料和氧化剂两类。氢-氧燃料电池是常见的燃料电池,它以氢气为燃料,以氧气为氧化剂,产物是水。有关燃料电池在化学与能源一章还要详细介绍。太空飞船上常用氢-氧燃料电池作为电源,其优点一是无污染,二是电池反应产物水可供宇航员作为饮用水。

从例 5.5 和例 5.6 可以看出,在使用 Nernst 公式时,若电极反应式中含有 H^+ 或 OH^- 离子,虽然它们本身的氧化数并不发生变化,但需要把它们的浓度表示在反应商 J 的表达式中。另外,与化学反应式一样,电极反应式中出现纯固体或纯液体时,在反应商 J 中则不出现,即浓度视为 1。

从上面的讨论可知,浓度确实对电极电势有影响。严格来讲,在对化学平衡和电极电势计算时,应以活度代替浓度进行计算。

若对计算的精度要求不高,而且属于稀溶液或难溶电解质溶液或低压下的气体混合物质系统时,可以直接用浓度进行有关化学计算。本教材所讨论的系统就属于这种情况。

这里还要说明的是,我们上面所讨论的原电池都是可逆电池。

*(3) 可逆电池　前已提及,化学能直接转变为电能的装置称为原电池,若此转化过程是以热力学可逆方式进行的,则称为"可逆电池"。所谓以可逆方式进行的过程(即可逆过程),是指这一过程的每一步都可以在相反的方向进行而不引起外界的其他任何变化的过程。具体来说,热力学意义上的可逆电池必须具备两个条件:

① 可逆电池放电时的反应与充电时的反应必须互为逆反应;

② 可逆电池通过的电流必须无限小,也就是说,电池要在十分接近平衡状态下工作,这时电池能做最大有用功。

只有同时满足上述两个条件的电池才是可逆电池。即可逆电池在充、放电时,不仅物质的转变是可逆的,而且能量的转变也应是可逆的。

因为我们讨论的是可逆电池,因此我们前面所提到的电极电势和原电池的电动势也都是对于可逆电池而言的。

有了标准电极电势表,再加上 Nernst 公式,我们就可以求常温下某电极在任意浓度下的电极电势了。电极电势用处较大,下面我们就其应用作一简要

介绍。

6. 电极电势的应用

(1) 判断原电池的正负极和计算原电池的电动势　组成原电池的两个电极中，电极电势代数值较大的一极为正极，代数值较小的一极为负极。原电池的电动势等于正极的电极电势减去负极的电极电势。

我们以 MnO_4^-/Mn^{2+}，Zn^{2+}/Zn 组成的原电池为例来说明。如在标准态下，该原电池的正负极是什么？电动势是多少？

查表可知 $\varphi^{\ominus}(MnO_4^-/Mn^{2+})=1.507\ V$，$\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn)=-0.76\ V$，所以锌是负极，另一极为正极；原电池的电动势为 2.27 V。需要注意的是，虽然可以通过标准电极电势判断原电池的正负极和计算原电池的电动势，但却无法确定反应速率。虽然从热力学角度看这是一个很好的电池组合，但是不要忘了动力学的因素。

一般来说，氧化还原反应的速率比中和反应和沉淀反应的速率要小些，特别是结构复杂的含氧酸盐参加的反应更是如此。这从下面的演示实验可以看出。

[演示实验]　氧化还原反应速率

在酸性 $KMnO_4$ 溶液中，加入纯 Zn 粉，虽然电池反应的标准电动势 $E^{\ominus}=2.27\ V$，但 $KMnO_4$ 的紫色却不容易去掉。只有在溶液中加少量 Fe^{3+}，溶液的紫色才较快地脱去，下列反应才能较快发生：

$$2MnO_4^-(aq)+5Zn(s)+16H^+(aq) \xlongequal{Fe^{3+}} 2Mn^{2+}(aq)+5Zn^{2+}(aq)+8H_2O(l)$$

这是因为 Fe^{3+} 可以作为该反应的催化剂，从而大大加快了反应速率。

(2) 判断氧化还原反应的方向和限度

① 判据。前面讲过，对于等温等压化学反应方向和限度的热力学判据是 $\Delta_r G_m$，而对于一个氧化还原反应来说，由于 $\Delta_r G_m=-zFE$，所以当 $E>0$ 时，$\Delta_r G_m<0$，氧化还原反应正向自发进行；$E<0$ 时，$\Delta_r G_m>0$，氧化还原反应逆向自发进行；$E=0$ 时，$\Delta_r G_m=0$，氧化还原反应处于平衡状态。所以氧化还原反应方向限度的判据也可以用电池电动势。即

$E>0$　氧化还原反应正方向自发进行

$E<0$　氧化还原反应逆方向自发进行

$E=0$　氧化还原反应处于平衡状态

又因为

$$E=E^{\ominus}-\frac{0.059}{z}\lg J$$

当反应达到平衡时，反应的 $\Delta_r G_m=0$，即原电池的电动势 $E=0$，而平衡时的反应商 J 等于标准平衡常数 $K^{\ominus}$，所以有

$$\lg K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}}{0.059} \tag{5.6}$$

利用式(5.6)可由标准电动势计算氧化还原反应的平衡常数，从而判断反应进行的限度。

② 应用举例。

例 5.7 对于反应 $Pb^{2+}(aq) + Sn(s) \longrightarrow Pb(s) + Sn^{2+}(aq)$，回答下列问题：

(1) 当 $c(Pb^{2+}) = 0.1\ mol \cdot L^{-1}$、$c(Sn^{2+}) = 1.0\ mol \cdot L^{-1}$ 时，反应能否自发？

(2) 标准态下反应能否自发进行？

(3) 该反应在 298 K 时的标准平衡常数 $K^{\ominus}$？

解 (1) 查附录 9 可知，$\varphi^{\ominus}(Pb^{2+}/Pb) = -0.126\ 2\ V$，$\varphi^{\ominus}(Sn^{2+}/Sn) = -0.137\ 5\ V$，而

$$\varphi(Pb^{2+}/Pb) = \varphi^{\ominus}(Pb^{2+}/Pb) + \frac{0.059}{2}\lg[c(Pb^{2+})/c^{\ominus}]$$

$$= -0.126\ 2 + \frac{0.059}{2}\lg 0.1 = -0.155\ 7\ (V)$$

由所给反应方程式可以看出，如果反应正向自发进行，则锡电极应是负极，故该原电池电动势为

$$E = \varphi(Pb^{2+}/Pb) - \varphi^{\ominus}(Sn^{2+}/Sn) = -0.155\ 7 + 0.137\ 5$$
$$= -0.018\ 2\ (V) < 0$$

所以，该反应不能正向自发进行。

其实，只要从反应方程式确定了正负极，再算出该条件下的电极电势，就可以判断反应方向了。

(2) 如该反应是在标准态下进行，则由两极的标准电极电势的值可知，

$$E^{\ominus} = -0.126\ 2 + 0.137\ 5 = 0.010\ 1\ V > 0$$

反应可以正向自发进行。

(3) 因为 $\lg K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}}{0.059}$，而 $E^{\ominus} = 0.011\ 3\ V$，则

$$\lg K^{\ominus} = \frac{2 \times 0.011\ 3}{0.059} = 0.383$$

故

$$K^{\ominus} = 2.42$$

例 5.8 若 $z=2$，分别计算(1)$E^{\ominus} = 0.2\ V$，(2)$E^{\ominus} = -0.2\ V$ 时的标准平衡常数 $K^{\ominus}$。

解 (1) $\lg K_1^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}}{0.059} = \frac{2 \times 0.2}{0.059} = 6.757 \qquad K^{\ominus} = 5.7 \times 10^{6}$

(2) $\lg K_2^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}}{0.059} = \frac{2 \times (-0.2)}{0.059} = -6.757 \qquad K^{\ominus} = 1.7 \times 10^{-7}$

由计算可知，当 $E^{\ominus} = 0.2\ V$ 时，反应进行得很完全，而 $E^{\ominus} = -0.2\ V$ 时，反应基本不进行。

(3) 判断氧化剂和还原剂的相对强弱 由前面的讨论可知：

① $\varphi^{\ominus}$ 代数值越大(即在电极电势表中越靠下边)，该电对氧化态的氧化能

力越强，其对应的还原态的还原能力越弱。

② $\varphi^{\ominus}$代数值越小（即电极电势表中越靠上方），该电对还原态的还原能力越强，其对应的氧化态的氧化能力越弱。

了解氧化剂和还原剂的相对强弱对于选择合适的氧化剂和还原剂有重要意义。例如，现有铁钴镍合金（4J29 合金）的边角废料，想从中提取价格较贵的钴和镍，应采用什么办法呢？我们可以用 $H_2SO_4+HNO_3$ 的混合酸先将合金溶解，此溶液中主要含有 Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}，在提取 Co^{2+}、Ni^{2+}之前要除去 Fe^{2+}，而除铁可以将 Fe^{2+}氧化为 Fe^{3+}，然后以黄钠铁矾［$Na_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$］形成沉淀分离。那么如何选择合适的氧化剂呢？此氧化剂必须只能氧化 Fe^{2+} 而不能氧化 Co^{2+} 与 Ni^{2+}。由有关氧化还原电对的标准电极电势值可以看出，在酸性介质中原则上可以用 $NaClO_3$ 或 NaClO 作氧化剂。因为，$\varphi^{\ominus}(NiO_2/Ni^{2+})=+1.68\ V$，$\varphi^{\ominus}(Co^{3+}/Co^{2+})=+1.84\ V$，$\varphi^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+})=+0.77\ V$，$\varphi^{\ominus}(ClO_3^-/Cl^-)=+1.45\ V$，$\varphi^{\ominus}(ClO^-/Cl^-)=+1.49\ V$，后两者的标准电极电势代数值都大于$\varphi^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe^{2+})$而小于$\varphi^{\ominus}(NiO_2/Ni^{2+})$与$\varphi^{\ominus}(Co^{3+}/Co^{2+})$，所以只能使 Fe^{2+} 氧化。但是从经济实用方面再加以筛选，则认为 $NaClO_3$ 比较合适，因为从下列反应

$$NaClO_3+6FeSO_4+3H_2SO_4 = NaCl+3Fe_2(SO_4)_3+3H_2O$$
$$NaClO+2FeSO_4+H_2SO_4 = NaCl+Fe_2(SO_4)_3+H_2O$$

可以看出 1 mol $NaClO_3$ 可以氧化 6 mol $FeSO_4$，而 1 mol NaClO 只能氧化 2 mol $FeSO_4$。

原电池是一种重要的化学电源，有广泛应用，但有时原电池也会带来危害。如后面要讲到的金属的电化学腐蚀就是原电池（微电池）在“作怪”。下面举一个病例，也是由于原电池引起的后果。

美国有一位格林太太，身体很健康。在她笑的时候，人们可以发现她一口整齐洁白的牙齿中间镶有两颗假牙：一颗是黄金的，另一颗是不锈钢的——这是一次车祸留下的痕迹。令人百思不解的是，自从车祸镶了不锈钢假牙以后，格林太太经常头痛、夜间失眠、心情烦躁……尽管一些有名的医院动用了堪称世界一流的仪器，一些国际知名的专家教授也绞尽了脑汁，但格林太太的病症没有丝毫减轻，反而日趋严重。这是为什么呢？

一天，一位年轻的化学家来看望格林太太。他详尽地查阅了格林太太的病历，认为格林太太的病与车祸有关。经过反复思考，化学家终于找到了原因。为了说明这个病因，他做了一个实验。他在大厅中央的桌子上摆了一台灵敏检流计，并用一块金片和一块不锈钢片连接两端。然后化学家提醒大家，下面的实验就将揭示格林太太的病因。化学家把金片和不锈钢片含于口中，令人惊奇的事

情发生了！电流计的指针发生了偏转——产生了电流。

化学家说“正是这种神奇的电流，残酷地折磨着格林太太！”。原来这两种不同的金属片含于口中，与唾液中的电解质接触，形成了原电池。这种原电池产生的微弱电流连续地、长时间地刺激格林太太的神经末梢，打乱了神经系统的正常秩序，引起了一系列病变。我们前面做的演示实验“口腔电池”正是由这一故事演变来的。

5.3 金属腐蚀与防护

金属材料在使用过程中，由于受周围环境的影响，发生化学或电化学作用，而引起金属材料损坏的现象称金属腐蚀。金属腐蚀现象非常普遍，它给国民经济带来很大损失。估计世界上每年由于腐蚀而报废的钢铁设备相当于钢铁年产量的 25%左右。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民经济总产值的 3%～4%，我国每年因腐蚀造成的损失至少达 300 亿元。因此研究金属腐蚀的发生原因及其防护关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全等一系列重大的社会和经济问题，意义重大。

金属腐蚀的现象十分复杂，根据金属腐蚀的机理不同，通常可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。化学腐蚀就是一般的氧化还原反应，而电化学腐蚀才是电化学反应，两种腐蚀均会造成损失。

5.3.1 金属的化学腐蚀

金属材料和干燥气体或非电解质直接发生反应而引起的破坏称化学腐蚀。钢铁材料在高温气体环境中发生的腐蚀通常属于化学腐蚀。在生产中经常遇到的有以下几种类型的化学腐蚀。

1. 钢铁的高温氧化

钢铁材料在空气中加热时，铁与空气中的 O_2 发生反应，570 ℃以下时的反应为

$$3Fe + 2O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$

生成的 Fe_3O_4 是一层蓝黑色或棕褐色的致密薄膜，阻止了 O_2 与 Fe 的继续反应，起到了保护膜的作用。

在 570 ℃以上的反应，生成以 FeO 为主要成分的氧化物，反应为

$$2Fe + O_2 \longrightarrow 2FeO$$

生成的 FeO 是一种既疏松又极易龟裂的物质，在高温下 O_2 可以继续与里层 Fe 反应，从而使腐蚀继续向深处发展。

不仅空气中的氧气会使金属高温氧化，高温环境中的CO_2、水蒸气也会导致金属的高温氧化，反应如下：

$$Fe+CO_2 = FeO+CO$$
$$Fe+H_2O = FeO+H_2$$

可见，温度对钢铁高温氧化影响很大。温度升高，腐蚀速率明显加快。因此钢铁材料在高温氧化介质（O_2、CO_2、H_2O等）中加热时，会产生严重的氧化腐蚀。

2. 钢的脱碳

钢中含碳量的多少与钢的性能密切相关。钢在高温氧化介质中加热时，表面的C和Fe_3C极易与介质中的O_2、CO_2、H_2O气和H_2等发生反应，如：

$$Fe_3C+\frac{1}{2}O_2 = 3Fe+CO$$
$$Fe_3C+CO_2 = 3Fe+2CO$$
$$Fe_3C+H_2O = 3Fe+CO+H_2$$
$$Fe_3C+2H_2 = 3Fe+CH_4$$

上述反应使钢铁工件表面含碳量降低，这种现象称为“钢的脱碳”。钢铁工件表面脱碳后硬度和强度显著下降，直接影响零件的使用寿命，情况严重时零件报废，造成很大损失。钢铁材料中含碳量太多也不好。我国早期生产的生铁，就含有较多的碳和其他有害杂质。使生铁中的碳和有害杂质含量进一步降低，生铁就成为我们今天所说的钢了。我国汉代发明的“炒钢”和“百炼钢”则是我国人民对钢铁冶炼技术发展的一项杰出贡献。炒钢就是将生铁加热成液体或半液体，然后像炒菜一样翻炒搅拌，其中的碳和有害杂质与空气接触氧化，从而使碳和有害杂质含量降低。百炼钢则是将炒钢再反复锻打，使其结构更为致密和均匀，使质量进一步提高。每锻打一次古称“一炼”，次数越多，则钢的质量越好，达到百次者，称为“百炼钢”，是打造宝剑的最好材料。成语“百炼成钢”就源于古代“百炼钢”的炼制。

3. 氢脆

金属由于吸收了原子氢而使其性质变脆（发生脆性断裂）的现象，叫做氢脆。金属在水溶液中因腐蚀、酸洗、电镀和阳极保护等，其表面可能有氢产生。例如：

酸洗反应 $FeO+2HCl = FeCl_2+H_2O$

$Fe+2HCl = FeCl_2+2H$

硫化氢氧化反应 $Fe+H_2S = FeS+2H$

高温水蒸气氧化反应 $Fe+H_2O = FeO+2H$

这些反应产生的氢，初期以原子态存在。由于原子氢体积小，极易沿晶界向

钢材内部扩散，使钢的晶格发生畸变，产生很大的应力，降低了韧性，引起钢材的脆裂。合成氨、合成甲醇以及石油加氢等含氢化合物参与的化工生产工艺中，钢铁设备都存在着氢脆的危害，特别对高强度钢铁构件的危害更应加以注意。

防止氢脆的方法：① 避免在金属表面上有产生氢的条件；② 改善介质性质，使氢成为无害的 H_2 在金属表面逸出；③ 选择在给定介质中能抗氢脆的合金。

5.3.2 金属的电化学腐蚀

电化学腐蚀与化学腐蚀的区别在于前者在进行过程中有电流产生。金属放在水溶液或潮湿的空气中，金属表面会形成一种微原电池。阳极发生氧化反应，使阳极溶解；阴极发生还原反应，一般只起传递电子的作用。微原电池形成的原因主要是由于金属表面吸附了空气中的水分，形成了一层水膜，空气中的 CO_2、SO_2、NO_2 等溶解在这层水膜中，形成了电解质溶液。而浸泡在这层溶液中的金属一般都不纯，如工业用的钢铁(实际上是合金，除了铁以外还含有石墨、渗碳铁(Fe_3C)以及其他金属和杂质，它们大多没有铁活泼)。这样形成的微原电池的阳极是铁，而阴极是杂质。又因为铁与杂质紧密接触，使得铁的腐蚀不断进行。金属的电化学腐蚀是最为广泛的一种腐蚀。因介质的 pH 不同，电化学腐蚀又分为析氢腐蚀和吸氧腐蚀。

1. 析氢腐蚀

如在钢铁表面吸附水膜酸性较强时，则会发生如下反应：

阳极(Fe) $\quad Fe \xlongequal{} Fe^{2+} + 2e^-$

$$Fe^{2+} + 2H_2O \xlongequal{} Fe(OH)_2 + 2H^+$$

阴极(杂质) $\quad 2H^+ + 2e^- \xlongequal{} H_2\uparrow$

电池反应 $\quad Fe + 2H_2O \xlongequal{} Fe(OH)_2 + H_2\uparrow$

这类在阳极发生腐蚀溶解的同时，阴极上有氢析出的腐蚀，称为析氢腐蚀。氢在阴极上还原并以氢气形式析出，实际上可看作是一个氢电极。此时金属阳极的电极电势比氢电极的电极电势更负，这是发生析氢腐蚀的必要条件。铁、锌和镉等都是电极电势较负的金属，在酸性溶液中容易产生析氢腐蚀。

2. 吸氧腐蚀

如在钢铁表面吸附水膜酸性较弱时，则会发生如下反应：

阳极(Fe) $\quad Fe \xlongequal{} Fe^{2+} + 2e^-$

阴极(杂质) $\quad O_2 + 2H_2O + 4e^- \xlongequal{} 4OH^-$

电池反应 $\quad 2Fe + 2H_2O + O_2 \xlongequal{} 2Fe(OH)_2$

由于在腐蚀过程中阴极要吸收氧气，故称为吸氧腐蚀。阴极实际可看作是一个氧电极。与析氢腐蚀类似，发生吸氧腐蚀的必要条件应是阳极金属的电极

电势小于氧电极的电极电势。由于 O_2 氧化能力比 H^+ 强，故吸氧腐蚀是比析氢腐蚀更容易发生的一种腐蚀形式，不管在酸性、中性还是碱性溶液中，只要有氧存在，都能发生吸氧腐蚀。金属在发生析氢腐蚀的同时，也有吸氧腐蚀发生。

析氢腐蚀和吸氧腐蚀生成的 $Fe(OH)_2$ 在空气中不稳定，可进一步被氧化，生成 $Fe(OH)_3$，脱水后生成 Fe_2O_3，它是红褐色铁锈的主要成分。

锅炉、铁制水管等都与大气相通，而且不是经常有水。无水时，管道被空气充满，由于锅炉管道系统经常含有大量氧气，所以常有严重的吸氧腐蚀。图 5.5 是铁的电化学腐蚀示意图。

$$Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + H_2\uparrow \qquad O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$
$$2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2 \qquad 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2$$

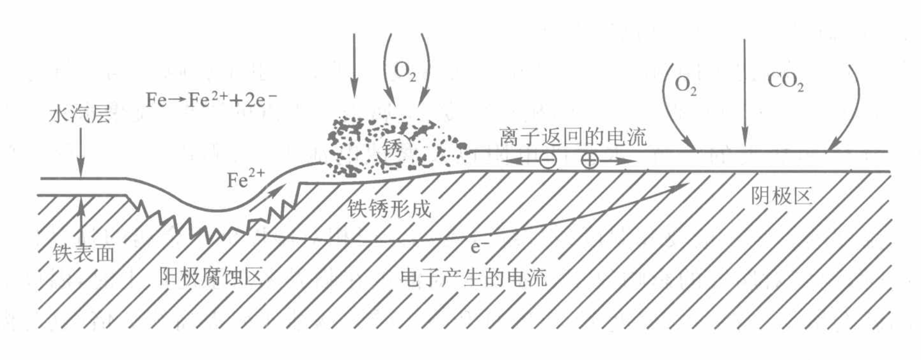


图 5.5 铁电化学腐蚀示意图

3. 差异充气腐蚀

当金属棒插入水或泥土中时，由于金属与含氧量不同的介质接触，各部分的电极电势就不一样。氧电极的电极电势与氧的分压有关：

$$\varphi(O_2/OH^-) = \varphi^{\ominus}(O_2/OH^-) + \frac{0.059}{4}\lg\frac{[p(O_2)/p^{\ominus}]}{[c(OH^-)/c^{\ominus}]^4}$$

在溶解氧浓度小的水面(或泥土)下部，电极电势代数值较小；而氧浓度较大的水面(或泥土)上部，电极电势代数值较大。这样便构成了以金属棒的上段(水面上部)为正极(阴极)，以金属棒下段(水面下部)为负极(阳极)的电池，结果是金属棒的水下部分发生腐蚀，这种腐蚀叫差异充气腐蚀。

浸入水中的金属设备，会在哪一部位发生腐蚀呢？因为水中溶解氧比空气中少，紧靠水面下的部分电极电势较低而使阳极被腐蚀，工程上常称之为水线腐蚀。需要说明的是，金属插入土中或浸入水中的腐蚀原因是很复杂的，即金属形

成的是复杂电极，因此只能说氧浓度差异造成的腐蚀是主要原因。

上面简单讨论了电化学腐蚀的原因和几种类型。实际上金属腐蚀的问题是相当复杂的，甚至有些学校还设有腐蚀专业来专门学习。全面讨论腐蚀问题，应从热力学、动力学和物质结构等诸方面统一考虑，其中仅腐蚀速率就受诸多因素影响。

4. 金属腐蚀速率

(1) 大气相对湿度对腐蚀速率的影响　在某一大气相对湿度（称临界相对湿度）以下，金属即使较长时间暴露在大气中，也几乎不腐蚀。但如果超过临界相对湿度，金属表面很快就会因吸附水汽形成含水膜而被腐蚀。临界相对湿度因金属的种类及表面状态不同而有所不同。一般来说，钢铁生锈的临界相对湿度大约为 75%左右。

如果金属表面被吸湿性物质（如灰尘、水溶性盐类等）污染，或其表面粗糙而多孔时，临界相对湿度值就会下降。

(2) 环境温度的影响　空气中的环境温度及其变化也是影响金属腐蚀速率的重要因素。因为它影响大气的相对湿度、金属表面水汽的凝聚、凝聚水膜中腐蚀性气体和盐类的溶解、水膜的电阻以及腐蚀电池中阴、阳极反应过程的快慢等。

温度的影响一般要和湿度条件综合考虑。当相对湿度低于金属的临界相对湿度时，温度对腐蚀的影响很小。而当相对湿度在临界相对湿度以上时，温度的影响就会增大。在通常温度下，温度每升高 10 ℃，锈蚀速率提高约 2 倍（这与温度对反应速率影响的经验规律一致）。

(3) 空气中污染物的影响　空气中的 SO_2 和 CO_2 等气体溶于水膜，不仅增加了水膜的导电性，也增加了水膜的酸性，使析氢腐蚀和吸氧腐蚀同时发生，从而加快了腐蚀速率。

而 Cl^- 由于体积小，能穿透水膜，破坏金属表面的钝化膜，生成的 $FeCl_2$、$CrCl_3$ 等又易溶于水，大大提高水膜的导电能力，从而使钢铁材料在海滨大气及海洋运输中腐蚀速率较快。

需要注意的是，电化学腐蚀虽然也是原电池的作用，但这种原电池的电流是不能被人们利用的，它是一种短路电池。

5.3.3 金属的防护

金属防护的方法很多，常用的有以下几种：

1. 合金化法

合金能提高电极电势，减少电极活性，从而使金属的稳定性大大提高。合金化法可直接提高金属本身的耐腐蚀性。例如，含铬不锈钢就是铬与铁的合金。

不锈钢是人们从垃圾堆中偶然发现的。1913 年，英国科学家亨利·布莱尔利受英国国防部的委托，要研制一种制造枪膛用的不易磨损的合金钢。布莱尔利做了许多实验都没有成功，就将这些试样丢到实验室外的废料堆里了。很久以后有人意外地发现，虽经风吹、日晒，有几块合金钢仍然银光闪闪。经分析，是加了 12.8%的 Cr 的结果。这种合金钢不仅不生锈，而且不怕酸和碱。但由于价高，而且比较软，国防部没有采用。

后来，布莱尔利生产了这种合金钢餐刀。于是这种漂亮、耐用和不生锈的餐刀很快风靡欧洲，“不锈钢”的名字也就不胫而走，许多科学家研究它的兴趣也越来越大。人们又向这种合金钢中加入了 Ni、Mo、Cu、Ti 以及稀土元素等来改性，收到了较好的效果。还有人提高了这种合金钢中的 Cr 含量。结果表明，随着 Cr 含量的增加，耐热性、耐蚀性增加；但当 Cr 含量达 40%以上时，则合金处于疏松、干燥的状态。因此科学家得出结论，不锈钢的极限 Cr 含量不能超过 30%。

但是到了 20 世纪 90 年代，有人却对这一极限提出了怀疑(大胆的怀疑往往是新发现的开始)。他们通过总结过去的工作发现，过去人们用的都是普通纯度的 Fe、Cr，如采用高纯度的金属会是如何呢？结果，当他们用 99.995%的 Fe 和 99.99%的 Cr 进行实验，Cr 含量达到 50%时，不仅没有出现疏松状态，而且成了耐热性大于不锈钢的稳定合金。用它加工的无缝钢管，耐热性达 1 000 ℃以上，是高超音速飞机发动机上求之不得的材料。

这一发现，不仅改变了人们对不锈钢的认识，也修正了以往对金属研究的许多结论，同时还发现了超纯金属的许多意想不到的性质。如 100 万个 Fe 原子中，加入 10 个 P 原子，就变得很脆；如再加入 1 个 B 原子，则金属就不易开裂了。不过，高纯金属的制备花费很大，目前还不能采用提高金属纯度的办法来防腐。

有些合金虽然有较高的防腐性能，但如果使用不当，反而会加速腐蚀。在美国，有一位喜欢赶时髦的富翁决定不惜重金建造一艘奢侈豪华的海上游艇。造船师用相当昂贵的蒙乃尔合金把船底包起来。蒙乃尔合金是一种对海水有很强抗蚀能力的漂亮无比的铜镍合金。但是这种合金的机械强度不够大。于是，造船师不得不用特种钢来制造游艇的许多零件。在一片赞美声中游艇徐徐下水，畅游于碧海波涛之中。可是未过数日，这艘游艇底部就变得锈蚀不堪，过早地结束了“年轻的生命”。其中原因请读者自己思考。

2. 保护膜法

在金属表面电沉积(如电镀)金属保护膜，或覆以非金属材料涂层(如油漆、搪瓷及塑料膜等)，可使金属和大气隔绝，提高耐蚀性。

白铁和马口铁应为大家所熟悉。白铁是镀锌铁，马口铁是镀锡铁。白铁在

工业、民用上应用广泛。如水桶、炉桶、金属包皮等都常用白铁板制成。而马口铁多用于罐头工业。但同样是亮光闪闪的物品，白铁制品，像水桶，即使是经常磕磕碰碰，却依然如故，没有锈痕。但用马口铁制成的存放食品的罐头盒，一旦开启，可能过不几天就出现锈斑，这是为什么？既然白铁能起阳极保护作用，为什么不用它来做罐头盒呢？读者可从介质性质等方面考虑。

3. 缓蚀剂法

在腐蚀介质中加入少量能减小腐蚀速率的物质来减缓腐蚀的方法叫做缓蚀剂法。所加的物质叫缓蚀剂。缓蚀剂按其组分可分为无机和有机缓蚀剂两类。

(1) 在中性和碱性介质中主要采用无机缓蚀剂，如铬酸盐、重铬酸盐、磷酸盐和磷酸氢盐等。它们的主要作用是在金属表面形成氧化膜或难溶物质。

(2) 在酸性介质中，无机缓蚀剂的效率很低，因此常采用有机缓蚀剂，如苯胺、动物胶和乌洛托品[六亚甲基四胺$(CH_2)_6N_4$]等。

有机缓蚀剂的缓蚀作用机理比较复杂。其中一种机理认为，有机缓蚀剂多能在金属表面形成吸附膜。吸附时它的极性基团吸附于金属表面，非极性基团背向金属表面，所形成的单分子吸附层使酸性介质中的 H^+ 离子难以接近金属表面，从而阻碍了金属的腐蚀。

4. 电化学保护法

鉴于金属电化学腐蚀是阳极金属(较活泼金属)被腐蚀，我们可以使用外加阳极将被保护金属作为阴极来保护。这种电化学保护法叫阴极保护法。根据外加阳极的不同，该法又分为牺牲阳极保护法和外加电源保护法两种。

(1) 外加电源保护法(图 5.6)是将被保护金属与另一附加电极作为电解池的两极，外加直流电源的负极接被保护金属(即被保护金属是阴极)，另用一废钢铁接正极。在外接电源的作用下，阴极(被保护金属)受到保护。这种方法广泛用于土壤、海水和河水中设备的防腐。

(2) 牺牲阳极保护法(图 5.7)是将较活泼金属或合金连接在被保护的金属设备上，与被保护金属形成原电池。这时活泼金属作为微原电池的阳极而被腐蚀，被保护金属则作为阴极。常用作牺牲阳极的材料有 Mg、Al、Zn 及其合金。牺牲阳极保护法常用于蒸汽锅炉的内壁、海船的外壳、石油输送管道和海底设备

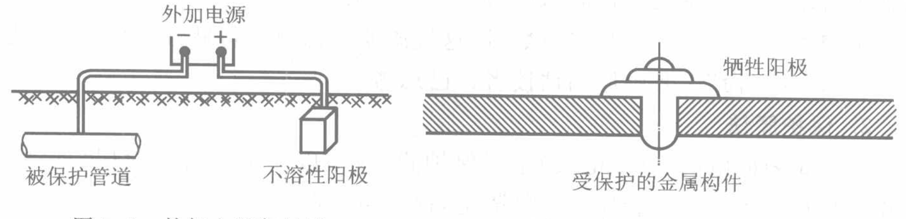


图 5.6 外加电源保护法　　图 5.7 牺牲阳极保护法

等。牺牲阳极的面积通常占被保护金属表面积的1%～5%，分散在被保护金属的表面上。除了阴极保护法以外，还有阳极保护法，因其使用范围不如阴极保护法广泛，这里不作介绍。

上面我们讨论的是有关原电池(其中进行的是 $\Delta_r G_m < 0$ 的氧化还原反应)的内容，随后，我们还要讨论 $\Delta_r G_m > 0$ 的氧化还原反应，即在电解池中进行的反应。

5.4 电解的基本原理及应用

要使某些不能自发(即 $\Delta_r G_m > 0$)的氧化还原反应可以进行，或者使原电池的反应逆转，就必须向反应体系提供一定能量，将电能转变为化学能。电解工业就是利用这种方法生产出许多电解产品。

5.4.1 电解的基本原理

1. 电解与电解池

使电流通过电解质溶液(或熔融电解质)而引起的氧化还原反应过程称为电解。这种能通过氧化还原反应将电能转变为化学能的装置称为电解池(或电解槽)。要想使电解池正常工作，必须加一定的外电压，这时电流才能通过电解液使电解得以顺利进行。能使电解顺利进行所必需的电压称为分解电压。

2. 分解电压

以电解水为例来说明。水的电解反应为

$$H_2O(l) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

假设是电解 H^+ 浓度为 1 mol·L^{-1}的水溶液时，电解池两极发生以下反应：

阳极(发生氧化反应)

$$H_2O = 2H^+(1\ \text{mol·L}^{-1}) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) + 2e^-$$

$$\varphi^\ominus(O_2/H_2O) = 1.23\ \text{V}$$

阴极(发生还原反应)

$$2H^+(1\ \text{mol·L}^{-1}) + 2e^- = H_2(p^\ominus)$$

$$\varphi^\ominus(H^+/H_2) = 0.00\ \text{V}$$

由于反应的结果在电解池阳极(正极)有氧析出，而在阴极(负极)有氢析出，则组成一个原电池，该原电池的电动势为 1.23 V。在这一原电池中，氢是阳极

(负极),氧是阴极(正极),其电动势与外加电压正好相反。要想使电解反应顺利进行,必须克服这一电动势,施加≥1.23 V 的外电压,1.23 V 是理论分解电压(即原电池的电动势)。实际上,由于极化的结果产生了超电势,使实际分解电压高于理论分解电压。

3. 极化与超电势

电解池的理论分解电压是可逆电池的电动势,而电解池和原电池在工作时,实际上都有一定的电流通过。由于电流的通过打破了电极的平衡,电极成为不可逆电极。若无电流通过(严格讲应是电流无限小)时电极的电极电势(可逆电极电势)为 φ_r,而有电流通过时不可逆电极的电极电势为 φ_{ir},则有

$$\eta = |\varphi_{ir} - \varphi_r| \tag{5.7}$$

η 称为超电势。

电极电势偏离可逆电极电势的现象,在电化学中称为“极化”。因此,可由超电势的大小来衡量一个电极极化的程度。

极化产生的原因很复杂,既有浓度差异造成的浓差极化,也有在进行电化学反应时的电化学极化等。

电极极化有以下规律:

① 阳极极化后电极电势升高。即

$$\varphi_{ir} = \varphi_r + \eta_{阳} \tag{5.8}$$

② 阴极极化后电极电势降低。即

$$\varphi_{ir} = \varphi_r - \eta_{阴} \tag{5.9}$$

前面已经提到,原电池的负极是阳极,正极是阴极;而电解池的负极是阴极,正极是阳极。因此由电极极化的规律可以看出,电解池的分解电压应高于理论分解电压;而原电池的实际工作电压应小于其电动势。

一般来说,除 Fe、Co、Ni 等少数金属离子外,其他金属离子在阴极上析出时超电势都很小;而气体在电极上析出时超电势都较大,其中 H_2 和 O_2 的超电势更大。因此,气体的超电势是不能忽视的。

影响超电势的因素很多,如电极材料、电极表面的状态、电解质溶液的浓度、温度以及电流密度等。

有了上面讨论的基础就可以讨论电解产物的析出规律了。

4. 电解产物的析出规律

阴极析出规律:

① 电极电势大于 Al 的金属离子在水溶液中首先获得电子,即 $M^{z+} + ze^- \longrightarrow M$。

② 电极电势小于 Al(包括 Al)的金属离子,在水溶液中不放电,放电的是

H^+ 离子，即 $2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$，析出氢气。由此可见，一些金属性较强的金属如 Na、Mg、Al 等不能通过电解其盐的水溶液得到，而通常采用其熔融盐的电解。

阳极析出规律：

① 除 Pt、Au 外，一般是可溶性金属阳极首先失去电子，即发生阳极溶解。因此在判断电解产物时，要注意采用的电极材料。

② 当用惰性电极而又含有如 S^{2-}、I^-、Br^-、Cl^- 等简单阴离子时，是这些阴离子先放电，而不是 OH^- 失去电子。

当不含简单阴离子而含有复杂阴离子时，复杂阴离子一般不放电，而是 OH^- 放电（但在电解 K_2MnO_4 碱性溶液时，在阳极上 MnO_4^{2-} 失去电子，生成 $KMnO_4$）。

电解产物析出的定量规律，是由英国科学家法拉第*（Faraday）于 1833 年提出来的。法拉第电解定律的数学表达式为

$$m=\frac{MIt}{zF} \tag{5.10}$$

式中：m 为物质在电极上起反应的质量（溶解或析出的克数）；I 为通过电解池的电流（A）；t 为电流通过电解池的时间（s）；z 为电极反应进行时得失电子的物质的量（mol）；F 为法拉第常数；M 为分子或原子的摩尔质量。

当知道通过电解池的电流、时间和电极反应得失电子的物质的量，即可利用该式计算在电极上析出物质的质量。

*法拉第于 1791 年 9 月 22 日出生在英国的一个铁匠家庭。由于家境贫寒，法拉第童年时生活很清苦，只读了两年半小学。从 11 岁开始当报童，16 岁以后，又到一个书店装订场当工人。装订场的工作条件很差，工作也很累，但法拉第却很喜欢，因为他可以把装订过的书带回家来读。他亲手装订过百科全书和其他许多名著。法拉第利用装订场的工作之便，阅读了大英百科全书电学卷，了解了电的意义和作用。几年的时间，他读了物理、化学、天文、地质等方面的多种著作。

一天，他读到一部科普读物《化学对话》。该书文字生动活泼，给人们展现了一个神奇、奥妙无穷的化学世界。各种奇特的化学物质，发现元素的化学家，物质的组成，分光镜的奇妙，化学药品奇异的医疗效果……法拉第完全被这部书吸引住了，一连看了七遍，并从此立下了研究化学的志愿。

英国著名化学家戴维和其他知名专家经常在英国皇家学院讲演会上作学术报告，人人都可以去听。法拉第在工作之余，也经常去听这些学术报告。1812 年他听了戴维的四次报告，戴维的报告深深吸引了法拉第，戴维熟练的

实验演示，也使他十分敬佩。每次听报告他都做详细的记录，回家后再把所听报告精心整理，绘制了许多图表，再装订成册，然后把该书寄给戴维，并将自己的一些想法写信告诉戴维。经过一段时间，戴维发现了法拉第的才能，决定录用他为自己的助手。从此，他的科学生涯就开始了。法拉第担当戴维的助手工作非常出色，他每天从早到晚在实验室工作，把一切都安排得井然有序，实验之余，他还抽时间读了许多科技书，并虚心求教。

1816 年，法拉第在戴维的帮助下发表了第一篇论文，接着又连续发表了 6 篇。这些论文的发表，使他增强了从事科学研究的信心，同时也使许多科学家逐步了解了法拉第。

1821 年以后，法拉第和戴维合作，进行了多项研究工作。通过对磁针在通有电流的导体附近会发生偏转这一现象的深入研究，法拉第发现了电磁感应定律，这一定律是现代电磁学的基础。由于法拉第在科学上的重大发现，1824 年他被选为英国皇家学会会员。

1829 年戴维去世以后，法拉第专心研究电化学的问题。经研究发现：当电流通过电解质溶液时，两极上会同时出现化学变化。法拉第通过对这一现象的定量研究，发现了电解定律。人们为了纪念法拉第，把电解定律称为“法拉第定律”。电解定律的发现，把电和化学联系起来了，这使法拉第成了世界知名的化学家。

常年在阴湿的地下室紧张工作，法拉第非常劳累，从 1835 起，他的体质明显衰退。但他仍然坚持研究工作，而且更加珍惜时间。

法拉第不仅是一位著名的科学家，也是一位极受欢迎的演说家，每年的圣诞节都为儿童作一系列科学演讲。法拉第苦学成名，许多大学欲赠他名誉学位，但均遭拒绝。他愿主持伦敦的皇家研究院及皇家学会，但也拒绝封爵。他喜爱研究工作胜于各种荣誉。

1867 年 8 月 28 日，法拉第在伦敦病逝。法拉第因其苦学成名、杰出成就以及优秀的品格，一直受到全世界人民衷心爱戴。英国的一位史学家这样评价法拉第：“法拉第的一生，是通过他的坚忍不拔的意志和努力，克服出身和教育上不寻常的障碍而获得辉煌成就的极好榜样。”

电解在工业上有许多重要的应用，这里只作简要介绍。

5.4.2 电解的应用

常见的电解应用有电镀、电抛光、电解加工、金属的电解精炼，含金属离子废水的回收利用以及阳极氧化等。下面仅就电抛光、电化学加工和阳极氧化为例

简单加以说明。

1. 电抛光

电抛光是金属表面精加工的方法之一。电抛光时，将欲抛光工件（如钢铁工件）作阳极，铅板作阴极，一般选含有磷酸、硫酸和铬酐的溶液为电解液。在电解时，阳极铁因氧化而发生溶解：

$$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$$

生成的 Fe^{2+} 与溶液中的 $Cr_2O_7^{2-}$ 发生氧化还原反应：

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Fe^{3+} 进一步与溶液中的 HPO_4^{2-}、SO_4^{2-} 形成 $Fe_2(HPO_4)_3$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$ 等盐。由于阳极附近盐的浓度不断增加，在金属表面形成一种黏度较大的液膜。因金属凸凹不平的表面上液膜厚度分布不均匀，突起部分液膜薄、电阻小、电流密度大、溶解快，于是金属粗糙表面逐渐变得平整光亮（见图 5.8）。

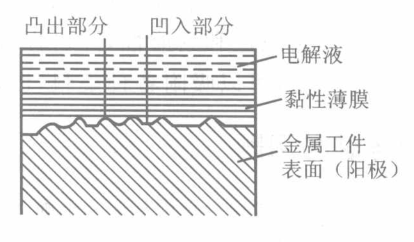


图 5.8 电抛光示意图

2. 电解加工

电解加工原理与电抛光相同，它也是利用阳极溶解将工件加工成型。区别在于，电抛光时阳极与阴极距离较大，电解液在槽中不流动，通过的电流密度小，金属去除量少，只能进行抛光而不能改变工件的形状。电解加工时，工件仍为阳极，而用模具作阴极，在两极间保持很小的间隙，随着阳极的溶解，阴极缓慢向阳极工件推进，电解液从间隙中高速流过并及时带走电解产物，工件表面不断溶解，直到工件表面和阴极模型表面形状基本吻合为止（见图 5.9 和图 5.10）。

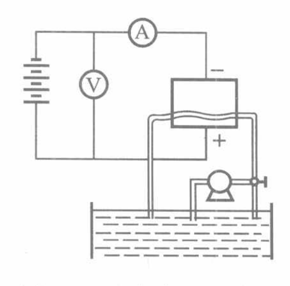


图 5.9 电解加工示意图

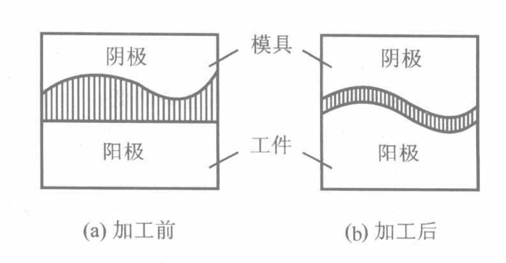


图 5.10 电解加工示意图

3. 阳极氧化

有些金属在空气中能自然生成一层氧化物保护膜，起到一定的防腐作

用。如铝和铝合金能自然形成一层氧化铝膜，但膜厚度仅为 0.02～1 μm，保护能力不强。阳极氧化的目的是使其表面形成致密氧化膜以达到防腐的要求。

以铝和铝合金阳极氧化为例。将经过表面抛光、除油等处理的铝合金工件作电解池的阳极，铅板作阴极，稀硫酸作电解液，加适当电压，通过适当电流，阳极铝工件表面可生成一层氧化铝膜。电极反应如下：

阳极 $2Al + 6OH^- \Longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O + 6e^-$（主反应）

$4OH^- \Longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$（次反应）

阴极 $2H^+ + 2e^- \Longrightarrow H_2$

阳极氧化所得氧化膜能与金属牢固结合，且厚度均匀，可大大地提高铝及铝合金的耐腐蚀性和耐磨性，并可提高表面的电阻和热绝缘性。由于氧化铝膜中有许多小孔，可以吸附各种染料，以增加工件表面的美观性。

思考题与习题

1. 下列说法是否正确？如不正确，说明原因。

(1) 氧化数就是某元素的一个原子在化合态时的电荷数。

(2) 所有参比电极的电极电势皆为零。

(3) 因为 $\Delta_r G_m$ 与 φ 有关，而 $\Delta_r G_m$ 的值与化学反应方程式的写法(即参与反应物质的化学计量数)有关，因此 φ 也是如此。

(4) 插入水中的铁棒，易被腐蚀的部位是水面以下较深部位。

(5) 凡是电极电势偏离平衡电极电势的现象，都称之为极化现象。

2. 选择题(将正确答案的标号填入空格内，正确答案可能不止一个)：

(1) 为了提高 $Fe_2(SO_4)_3$ 的氧化能力，可采用下列哪些措施________。

① 增加 Fe^{3+} 的浓度，降低 Fe^{2+} 的浓度；

② 增加 Fe^{2+} 的浓度，降低 Fe^{3+} 的浓度；

③ 增加溶液的 pH；

④ 降低溶液的 pH。

(2) 极化的结果总是使________。

① 正极的电势升高，负极的电势降低；

② 原电池的实际工作电压小于其电动势；

③ 电解池的实际分解电压大于其理论分解电压。

3. 试比较下列情况下铜电极电势的高低，并说明依据。

(1) 铜在 0.01 mol·L^{-1} $CuSO_4$ 溶液中；(2) 铜在加有 Na_2S 的 0.01 mol·L^{-1} $CuSO_4$ 溶液中。

4. 试说明下列现象产生的原因。

(1) 硝酸能氧化铜，而盐酸却不能。

(2) Sn^{2+} 与 Fe^{3+} 不能在同一溶液中共存。

(3) 氟不能用电解含氟化合物的水溶液制得。

5. 利用电极电势的概念解释下列现象：

(1) 配好的 Fe^{2+} 溶液中要加入一些铁钉。

(2) H_2SO_3 溶液不易保存，只能在使用时临时配制。

(3) 海上船舰常镶嵌镁块、锌块或铝合金块，防止船壳体的腐蚀。

6. 铜制水龙头与铁制水管接头处，哪个部位容易遭受腐蚀？这种腐蚀现象与钉入木头的铁钉的腐蚀在机理上有什么不同？简要说明之。

7. 填充题：

由标准氢电极和标准镍电极组成原电池，测得其电动势为 0.23 V，则该原电池的正极为________，负极为________，电池的反应方向为____________________，镍电极的标准电极电势为________；当 $c(Ni^{2+})$ 降到 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ 时，原电池电动势将________。

8. 写出下列物质中元素符号右上角标 * 元素的氧化数。

KCl^*O_3　　Cu_2^*O　　$Na_2O_2^*$　　S_8^*　　$Na_2S_2^*O_3$　　$Na_2S_4^*O_6$　　O^*F_2

$K_2Cr_2^*O_7$　　N_2^*O　　$N^*H_4^+$　　$Pb_3^*O_4$　　$N_2^*H_4$(肼)　　AlN^*(氮化铝)

9. 如果将下列氧化还原反应装配成电池，试用符号表示所组成的原电池。

(1) $Zn(s)+2Ag^+(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq)+2Ag(s)$

(2) $Cu(s)+FeCl_3(aq) \rightleftharpoons CuCl(aq)+FeCl_2(aq)$

(3) $Sn^{2+}(aq)+2Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons Sn^{4+}(aq)+2Fe^{2+}(aq)$

(4) $Zn(s)+2HCl(aq) \rightleftharpoons ZnCl_2(aq)+H_2(g)$

(5) $MnO_4^-(0.1\ mol \cdot L^{-1})+8H^+(10^{-4}\ mol \cdot L^{-1})+5Fe^{2+}(0.1\ mol \cdot L^{-1}) \rightleftharpoons Mn^{2+}(0.1\ mol \cdot L^{-1})+5Fe^{3+}(0.1\ mol \cdot L^{-1})+4H_2O(l)$

10. $SnCl_2$、$FeCl_2$、KI、Zn、H_2、Mg、Al、H_2S 在一定条件下都可以作还原剂。试根据标准电极电势数据，把这些物质按其还原能力递增顺序重新排列，并写出它们对应的氧化产物。

11. 判断下列反应在标准态时进行的方向，如能正向进行，试估计进行的程度大小。已知 $\varphi^\ominus(Fe^{2+}/Fe)=-0.44$ V。

(1) $Fe(s)+2Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons 3Fe^{2+}(aq)$

(2) $Sn^{4+}(aq)+2Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)+2Fe^{3+}(aq)$

12. 在 pH 分别为 3 和 6 时，$KMnO_4$ 能否氧化 I^- 和 Br^-[假设 MnO_4^- 被还原成 Mn^{2+}，且 $c(MnO_4^-)=c(Mn^{2+})$，$c(I^{-1})=c(Br^{-1})=1\ mol \cdot L^{-1}$]。

13. 今有一种含有 Cl^-、Br^-、I^- 三种离子的混合溶液，欲使 I^- 氧化成 I_2，又不使 Br^-、Cl^- 离子氧化，在常用氧化剂 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $KMnO_4$ 中应选哪一种？

14. 由标准钴电极和标准氯电极组成原电池，测得其电动势为 1.63 V，此时钴为负极，现知氯的标准电极电势为 +1.36 V，问：

(1) 此电池的反应方向如何？

(2) 钴的电极电势是多少？

(3) 当氯气的分压增大时，电池电动势将如何变化？

(4) 当 $c(Co^{2+})$ 降低到 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ 时，通过计算说明电动势又将如何变化？

15. 由两个氢半电池 $Pt, H_2(p^\ominus) \mid H^+(0.1\ mol \cdot L^{-1})$ 和 $Pt, H_2(p^\ominus) \mid H^+(x\ mol \cdot L^{-1})$ 组

成一原电池，测得该原电池的电动势为 0.016 V，若 Pt，$H_2(p^\ominus)$ | $H^+(x\ mol \cdot L^{-1})$作为该原电池的正极，问组成该半电池的溶液中 H^+ 浓度是多少？

16. 根据下列反应（假设离子浓度均为 1 $mol \cdot L^{-1}$，$p(Cl_2)$为 100 kPa）

$$Ni(s) + Sn^{2+}(aq) \rightleftharpoons Ni^{2+}(aq) + Sn(s)$$

$$Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \rightleftharpoons Br_2(l) + 2Cl^-(aq)$$

试分别计算：

(1) 它们组成原电池的电动势，并指出正负极。

(2) 298 K 时的平衡常数。

(3) 298 K 反应的标准吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$。

17. 对于由电对 MnO_4^-/Mn^{2+} 与 Zn^{2+}/Zn 组成的原电池，

(1) 计算 298 K 下，当 $c(MnO_4^-) = c(Mn^{2+}) = c(Zn^{2+}) = 1\ mol \cdot L^{-1}$，$c(H^+) = 0.1\ mol \cdot L^{-1}$ 时，该电池的电动势？该氧化还原反应的 $\Delta_r G_m$，并说明该氧化还原反应进行的方向。

(2) 计算该氧化还原反应在 298 K 时的 $\lg K^\ominus$。

(3) 当温度升高时，该反应的 $K^\ominus$ 是增大还是减小？为什么？

第六章 原子结构与周期系

本书对于作为典型范例讨论的汽车尾气 NO 的治理问题，已经完成了化学热力学、化学动力学的讨论。讨论结果表明，该反应能自发进行，且推动力很大，反应应该很完全，只是因为反应的活化能太高，导致反应速率太慢。为了加速反应只能选用合适的催化剂。选什么催化剂呢？这就要了解该反应活化能高的原因，了解参与反应的各物质的结构，也就是说还需要学习有关物质结构的知识。物质结构包括原子结构、分子结构以及聚集态的结构等。

6.1 引　言

6.1.1 物质结构的研究对象

物质结构是研究物质的微观结构及结构与性能关系的学科。这里所说的结构，既包括物质的几何结构（如分子中原子、晶体中粒子的结合和排布方式等），也包括物质的电子结构（如原子的电子层结构，分子、固体中的化学键，以及分子间作用力等）。物质结构知识的理论基础是量子力学（研究微观粒子运动规律的科学）；实验基础是合成化学等，它们提供了大量实验事实，都需要理论解释，从而推动了化学基础理论的发展。物质结构知识是化学三大重要基础理论之一。

6.1.2 学习物质结构的目的

研究物质结构一是为了理解化学反应的本质（如汽车尾气的治理），二是为了发现、合成、提取符合人类一定需要的物质等。同时，深入研究物质结构知识，对化学的发展也起到了重要作用。

1. 了解化学反应的本质

例 6.1 反应 $H_2+I_2 = 2HI$ 的速率方程为 $v=kc(H_2)c(I_2)$，在 1967 年以前，人们一直认为这是一个二级元反应，但是 1967 年人们通过实验发现这是一个复杂反应。如果用分子轨道理论中的前线轨道理论，很容易得到解释。

例 6.2 解释“相似相溶原理”。

从热力学观点看，溶解过程的 $\Delta S>0$，而一般情况下 $\Delta H>0$（即吸热），根据 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，要使 $\Delta G<0$，则 $|\Delta H|$ 应尽量小，而结构相似一般 $|\Delta H|$ 较小。为什么结构相似 $|\Delta H|$ 就小呢？这需要分子间力的知识。

2. 发现、制取符合人类一定需要的物质

例 6.3 "硬质合金"的制备。

硬质合金广泛应用于火箭材料、高速切削材料及高级磨料等。一般是由Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ副族金属元素加少量 C、N、B 等元素制成。其原因需要用原子结构和化学键的知识来解释。

例 6.4 金属表面扩渗稀土元素。

这是哈尔滨工业大学获得国家发明二等奖的科研成果。按过去金相学的观点，稀土原子的半径较大，不能扩散进入金属表面层。但实验结果是稀土原子确实进入了金属表面层，而且使金属的性质发生了明显变化，要对其进行合理解释，就要用到原子结构的知识。

例 6.5 C_{60}的发现。

早在 1985 年就有人从理论上预言 C_{60}的存在，也有很多人进行了许多计算，预言了它的形状（像足球）和热稳定性（稍差于石墨）等。但直到 1990 年，人们才通过电阻加热石墨棒得到了少量 C_{60}。现在已经发现，它在非线性光学、超导、电化学以及润滑等方面都有很好的应用前景。

例 6.6 活性炭。

在俄国科学家泽林斯基（Zielinski）的故居，有一个防毒面具，令人感到惊奇的是在这个防毒面具上挂着一枚金质奖章。它的来历还得从第一次世界大战说起。

1915 年春天，在第一次世界大战的欧洲西部战场，正当德国军队同英法联军在比利时的弗兰德地区激战的时候，德军为了打破战场上的僵局，突然于 4 月 22 日向英法联军的阵地施放了 180 t 毒气——氯气。导致了英法联军 5 000 人死亡，15 000 人中毒。

在同一时期，驻扎在什得洛夫斯克附近的俄国军队也遭到了毒气的攻击。为了对付这一攻势，英、法、俄等协约国都派出了许多本国著名的化学家到前线，研究和寻找反毒气战的办法。

科学家在战场调查中发现，一头将嘴巴埋在松软的泥土里的猪成为"幸存者"。经初步研究发现，在猪把长嘴巴埋在泥土里时，土壤颗粒把空气中的毒气阻拦并吸附了一些。这就是说，松软的泥土起到了过滤毒气的作用。于是科学家们设计了一种最原始的防毒面具——装有泥土小颗粒的口罩。后来又根据碳酸钠和硫代硫酸钠能与氯气反应的原理（如 $Na_2S_2O_3+4Cl_2+5H_2O = Na_2SO_4+H_2SO_4+8HCl$）研制了浸过这两种物质溶液的棉布防毒口罩。然而效果并不理想，一是棉布口罩吸附性不大，二是充其量只能防御氯气而无法对付其他有毒气体。

俄国派往前线的著名化学家泽林斯基教授经过认真的分析认为：暴露在固体表面的固体分子只受到内层及左右两旁分子的吸引，吸引力没有完全抵消掉，还有剩余吸引力可以吸引来到它近旁的气体分子。固体表面存在的剩余吸引力对任何气体都能发生吸附作用。气体的相对分子质量越大，固体表面分子对它的吸引力就越大，也就越容易被吸附。当然如果固体的比表面积（单位质量的固体表面积的大小）越大，吸附的气体分子数也越多。因为各种毒气的相对分子质量都比较大，所以固体表面对各种毒气均有相当的吸附作用。泽林斯基认

为，完全不必为每一种毒气去找它们的防御品。只要能选择一种比棉、泥土有更大的比表面积的固体，就能够对付所有的毒气了。

经过实验，泽林斯基选择了一般的木炭作为吸附剂。其实早在1785年，就有人发现木炭具有吸附气体的奇妙作用，只是没有人利用木炭的特长去发挥作用罢了。泽林斯基的试验证明，木炭不仅能吸附气体，而且因为它有多孔结构，还能使新鲜空气畅通无阻。

泽林斯基为了加强木炭吸附化学物质的能力，经过不断的研究，终于在1917年得到了一种特殊物质——“活性炭”。活性炭具有质轻、疏松、多孔等特点。每1克活性炭就有几百平方米的表面积。因为吸附气体的能力特别强，当然防毒效果也就更好了。

泽林斯基在一位俄国工程师的帮助下，设计了防毒面具。这就是在一个面罩前安一短粗的罐子，恰好罩在鼻子上。罐子里装有活性炭，当袭来的毒气通过活性炭时，毒气被滤掉，新鲜空气得以充分供应。

防毒面具被送往前线之后，经过实战考验，得到了肯定和称赞。它曾在历次战争中拯救了成千上万个战士的生命，无怪乎人们要为防毒面具挂上军功章。

3. 对化学发展起重要作用

化学已经经历了两次革命性的飞跃。而在其中，物质结构的知识都起着重要作用。第一次革命性飞跃发生在1803年，道尔顿(Dalton)提出了原子论(即一切物质都是由原子组成的)，合理地解释了当时许多化学现象和规律，标志着近代化学的开始。因此，道尔顿被称为“近代化学之父”。第二次革命性飞跃是在1869年，门捷列夫(Mendelyeeff)和迈耶尔(Meyer)发现了元素周期律。周期律的发现对化学的发展起了巨大的作用。第三次革命性飞跃，将发生在化学键本质揭示之日。

综上所述，学习化学并用它来解决实际问题，必须学习物质结构的知识。大家都知道，一切物质都是由原子组成的，原子可以组成分子，进而组成聚集态(固态、液态和气态等)。因此在讨论物质结构时，我们先从原子结构讲起。

6.2 原子结构

原子和分子现在已经是人们熟悉的名词了，但是人们对原子、分子的认识却经历了漫长而艰辛的过程。原因是原子、分子非常小(原子的直径在10^{-10} m数量级)，过去人们无法直接看到它，只能观察宏观现象，经过推理去认识它们。20世纪80年代，科学家们用扫描隧道显微镜和原子力显微镜才观察到原子和分子的排布情况。

在化学变化中，原子核不发生变化，只是核外电子运动状态发生变化，使得原子的结合方式有了改变。因此要了解和掌握物质的性质及变化规律，首先必须了解原子的内部结构，特别是核外电子的运动状态。而电子的运动状态无法用经典物理学来描述，必须用量子力学。为什么用经典物理学不能描述微观粒

子的运动呢？简要介绍如下。

6.2.1 量子力学的诞生

1. 经典物理学遇到的困难

1900 年以前的物理学称为经典物理学。它包括牛顿(Newton)力学、电磁学、热力学及经典统计力学等。19 世纪末，经典物理学已经形成相当完善的理论体系，成功地解释了当时所发现的各种物理现象。但随着科学技术的发展和实验精度的提高，人们发现了不少新现象，如黑体辐射、光电效应、原子光谱等，用经典物理学都无法正确解释，暴露了其局限性。困难和危机引起了物理学的革命。向微观世界的深入研究，导致了量子力学的诞生。量子力学的产生是科学发展的需要，当然也不能埋没一些年轻的科学家所作出的贡献。如玻尔(Bohr)、薛定谔(Schrödinger)、海森泊(Heisenberg)、狄拉克(Dirac)和德布洛依(de Broglie)等，他们都获得了诺贝尔奖。其中年龄最大的 40 岁，最小才是 26 岁。他们之所以取得成功，一是勤奋，二是科学发展的需要，三是有一定基础。人们对实物微观粒子波粒二象性的认识，就是量子力学产生的重要基础之一。

2. 微观粒子的波粒二象性

电子的粒子性，在 19 世纪已被发现。但认为电子具有波动性，是由法国物理学家德布洛依在 1924 年首先提出来的。1927 年由美国科学家戴维逊(Divisson)和革末(Germer)通过电子衍射实验得到了证明，见图 6.1。当一束电子以一定的速度穿过晶体投射到照相底片上时，由于晶体起着光栅的作用，在底片上得到了明暗相间的衍射环，从而完全证实了微观粒子具有波动性。但是，微观粒子的波性和粒性，与经典物理学中的波性与粒性，既有相同之处，也有不同的地方。其主要区别是：

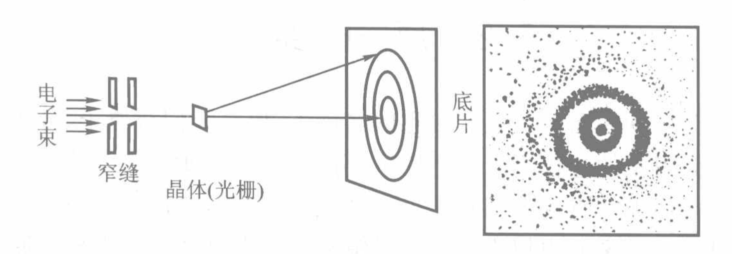


图 6.1 电子衍射示意图

① 电子波是"概率波"，即波的强度与电子出现的概率成正比。

② 电子没有固定的运动轨迹，只有概率分布的规律。

微观粒子的二象性，按照经典物理学的概念是无法理解的。由于电子具有

上述与宏观物体运动不同的性质，不能用经典物理学来描述，从而诞生了描述微观系统运动规律的量子力学。量子力学如何来描述电子的运动呢？用波函数。

6.2.2 原子中电子运动状态的描述

正如宏观物体运动可用牛顿方程来描述一样，电子的运动，在量子力学中是用薛定谔方程来描述（这是作为量子力学基本假设提出来的）。下面我们从最简单的原子系统——氢原子和类氢离子［以下称单电子原子（离子）］的结构开始讨论。

1. 单电子原子(离子)的薛定谔方程

单电子原子（离子）定态（是指能量有确定值的状态）的薛定谔方程为

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z)+V\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \quad (6.1)$$

式中：m 为电子的质量；x、y、z 为电子的坐标；V 为势能；E 为电子的总能量；h 为普朗克常量；$\psi(x,y,z)$为波函数。

2. 单电子原子(离子)的波函数

单电子原子（离子）波函数 $\psi(x,y,z)$的具体形式，可由求解上述薛定谔方程得出。在量子力学中就是用波函数来描述电子运动状态的。用函数来描述运动状态，在经典物理学中也常见，如自由落体运动等。而用波函数来描述状态，在经典物理学中也同样存在。经典物理学中，电磁波就用一个波函数 $U(x,y,z,t)$来描述。它代表在 t 时刻，由 x、y、z 所决定点的电场强度；而 U^2 则代表 t 时刻该点电磁波的强度。类比 $U(x,y,z,t)$，用 $\psi(x,y,z)$来描述电子的运动状态，也就可以理解了。那么描述电子运动状态的波函数的物理意义又是什么呢？

(1) 波函数的物理意义　类比 U^2 代表空间某点电磁波的强度，用 ψ^2 代表空间某点电子波的强度。而电子波是概率波，故 ψ^2（严格地讲应是$|\psi|^2$）代表空间某点（严格讲应是空间某点附近单位体积内）电子出现的概率——概率密度。上面的说法，是由玻恩（Born）提出来的。因此，波函数的物理意义是代表电子的运动状态，其平方代表概率密度。如知道波函数的具体形式，则概率密度可求。

要想知道概率密度的具体数值，必须知道波函数的具体形式。

(2) 波函数的获取　通过解单电子原子（离子）的薛定谔方程，可以得到波函数的具体形式。在解薛定谔方程时，为了处理方便，先对波函数进行坐标变换 $\psi(x,y,z) \longrightarrow \psi(r,\theta,\varphi)^*$（见图 6.2），再对其进行变量分离，即 $\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$，从而将原来的一个方程变成三个方程。通过解

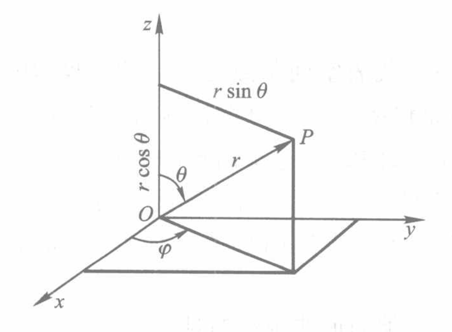
这三个方程，即可得到单电子原子（离子）波函数的具体形式，其一般表达式为

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=-\sqrt{\left(\frac{2z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\mathrm{e}^{-\rho/n}\left(\frac{2}{n}\rho\right)^l\sum_{\beta=0}^{n-l-1}(-1)^{\beta+1}$$
$$\frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-\beta)!\ (2l+1+\beta)!\ \beta!}\cdot\left(\frac{2}{n}\rho\right)^\beta$$
$$\sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}(\sin^2\theta)^{|m|/2}\frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}x^{|m|}}\sum_{\beta=0}^{l/2}(-1)^\beta$$
$$\frac{(2l-2\beta)!}{2^l\beta!\ (l-\beta)!\ (l-2\beta)!}(\cos\theta)^{l-2\beta}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{6.2}$$

在得到波函数的同时，还得到了能量：

$$E=-\frac{Z^2}{n^2}\times 1\ 312\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

其中 Z 代表单电子原子（离子）的核电荷数（对于氢原子 $Z=1$），n 的意义后面再介绍。波函数的具体表达式虽然复杂，但当知道每个符号的意义后，就比较简单了。r、θ、φ 是坐标，$\rho=\dfrac{Zr}{a_0}$，$a_0=52.9$ pm，称为玻尔半径，n、l、m 是参数，给出一组 n、l、m 就可得到一个具体解。如我们令 $n=1$，$l=0$，$m=0$，代入公式可得 $R_{10}(r)=2\sqrt{\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^3}\mathrm{e}^{-Zr/a_0}$，$Y_{00}=\sqrt{\dfrac{1}{4\pi}}$，$\psi_{100}=\sqrt{\dfrac{Z^3}{\pi a_0^3}}\mathrm{e}^{-Zr/a_0}$。考虑到波函数的物理意义，对 n、l、m 取值要有一定限制，不是由任何一组 n、l、m 所得的 ψ_{nlm} 都是合理的解（即可用来描述电子的运动状态），只有当满足以下条件时（称为合格条件或标准条件）才行。



* 空间一点 P 的位置既可用直角坐标 (x,y,z) 来描述，又可用球坐标 (r,θ,φ) 来描述. r 是坐标原点与 P 点的距离，θ 是 z 轴与 r 的夹角，φ 是 r 在 xOy 平面投影与 x 轴的夹角。

$$x=r\cdot\sin\theta\cdot\cos\varphi$$
$$y=r\cdot\sin\theta\cdot\sin\varphi$$
$$z=r\cdot\cos\theta$$

图6.2 直角坐标与极坐标的关系

(3) 波函数的标准条件　由于 $|\psi|^2$ 表示粒子的概率密度，因此 ψ 必须符合某些条件，主要有：

① 单值。这是空间某点只有一个概率密度决定的。

② 连续。这是二阶偏微分方程决定的，不仅波函数要连续，其一阶导数也要连续。

③ 平方可积。即 $\int \psi^2 \mathrm{d}\tau = c$，$c$ 是有限值，这样才有 $\int \left(\frac{1}{\sqrt{c}}\psi\right)^2 \mathrm{d}\tau = 1$（$\mathrm{d}\tau$ 为空间某点附近微体积），即在整个空间电子出现的概率是百分之百，这一条件又称归一化条件。

（4）单电子原子（离子）波函数　数学上由薛定谔方程解得的 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$ 可以有许多个，但从物理意义上讲，并非都是合理的。为了得到描述电子运动状态的合理解，n、l、m 只能按一定规则取值。n、l、m 的取值要满足

$$n = 1, 2, 3, \cdots, \infty$$

$$l = 0, 1, 2, \cdots, n-1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm l$$

其中 n、l、m 分别称为主量子数、角量子数和磁量子数。每一组 n、l、m 的合理组合，就可得到一个相应的波函数 ψ_{nlm}，即表示原子核外电子的一种可能的轨道运动状态，又称原子轨道（注意，这里的轨道已不是宏观质点运动的轨道概念了，它指的是在空间中电子的一种运动状态）。

当 $n=1$ 时，$l=0$（光谱上记以 s），$m=0$，即只有一种合理组合 ψ_{100}（ψ_{1s}），可以代表核外电子的一种可能的状态，称为 ψ_{1s}（或简写为 1s）态，也称 1s 轨道。即 $n=1$ 时，只有一个轨道。该状态的能量为 $E_1 = -1312\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$（对于氢原子）。可以看出，这是能量最低的状态，称为基态。

当 $n=2$ 时，$l=0$，$m=0$ 是合理组合，ψ_{2s}（2s）是核外电子又一种可能的状态，即一个轨道。$n=2$ 时，还可以有 $l=1$（光谱上记以 p）；$m=0, \pm 1$，故可以得到三个 p 轨道，分别记以 ψ_{2p_x}，ψ_{2p_y}，ψ_{2p_z}。即当 $n=2$ 时，电子可以有四个可能的运动轨道（$2s$，$2p_x$，$2p_y$，$2p_z$）。

$n=3$	$l=0$；$m=0$	1 个 ψ_{3s}（3s）轨道
	$l=1$；$m=0, \pm 1$	3 个 ψ_{3p}（3p）轨道
	$l=2$（光谱上记以 d）；$m=0, \pm 1, \pm 2$，	5 个 ψ_{3d}（3d）轨道

即 $n=3$ 时，可有 9 个轨道。

$n=4$	$l=0$；$m=0$	1 个 ψ_{4s}（4s）轨道
	$l=1$；$m=0, \pm 1$	3 个 ψ_{4p}（4p）轨道
	$l=2$；$m=0, \pm 1, \pm 2$	5 个 ψ_{4d}（4d）轨道
	$l=3$（光谱上记以 f）；$m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	7 个 ψ_{4f}（4f）轨道
	⋮	

当 $n=n$ 时，应当有 n^2 个原子轨道。

表 6.1 给出了部分单电子原子波函数的具体形式。

表 6.1 单电子原子波函数

轨道	波函数 $\psi(r,\theta,\varphi)$	$R(r)$	$Y(\theta,\varphi)$
1s	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}$	$2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}}e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2s	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
$2p_z$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\cos\theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$
$2p_x$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\sin\theta\cos\varphi$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi$
$2p_y$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}\sin\theta\sin\varphi$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}}\left(\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi$

6.2.3 单电子原子(离子)波函数和电子云图

为了便于描述,将波函数分离为两部分的乘积,即 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$。其中 $R_{nl}(r)$叫做波函数的径向部分,$Y_{lm}(\theta,\varphi)$叫做波函数的角度部分。将 $R_{nl}(r)$对 r 作图,就可以了解波函数随 r 的变化情况;将 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$对 θ、φ 作图,就可以了解波函数随 θ、φ 的变化情况。后者称为波函数的角度分布图,它在讨论分子结构和化学反应中尤为重要,因此下面着重讨论它。

1. 波函数的角度分布图

波函数的角度分布图是从坐标原点出发,引出方向为 θ、φ 的直线,长度取 Y 的绝对值大小,再将所有这些直线的端点连起来,在空间形成一个曲面,这样的图形就叫波函数的角度分布图。下面就以 ψ_{2p_z} 为例,画出其角度分布图。

由表 6.1 可知,$Y_{p_z}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$($Y_{p_z}$ 与 n 无关),表 6.2 给出了不同的 θ 值所对应的 Y_{p_z} 值。

表 6.2 不同 θ 时的 Y_{p_z} 值

θ	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
$\cos\theta$	1	0.866	0.5	0	−0.5	−0.866	−1
Y_{p_z}	0.489	0.423	0.244	0	−0.244	−0.423	−0.489

因Y_{p_z}只与θ有关而与φ无关，所以其角度分布图是一个绕z轴旋转一周的曲面，可以先在一个平面作图，然后再绕z轴旋转一周得到。具体做法如下：在xOz平面上，从坐标原点出发，分别画出θ为15°、30°、45°、60°、90°、120°等的直线，在其上取线段等于Y的值，再将所有线段端点连接起来即得两个相切的圆（见图6.3）。由图可知，在x轴上方，Y为正值，在x轴下方，Y为负值。因此，上面的圆标"＋"号，下面的圆标"－"号。将图6.3绕z轴旋转一周，即可得到Y_{p_z}角度分布图的空间图像。

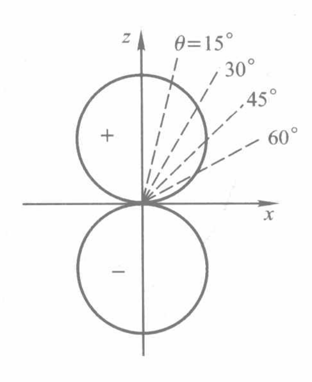


图6.3　Y_{p_z}角度分布图

图6.4给出了s、p、d原子轨道的角度分布图（截面图）。这些图直观地反映了Y随θ、φ的变化情况，它也可以反映同一球面不同方向上ψ的变化情况。从具体作图可知，图中的＋、－号表示在指定方向上Y值的符号，从坐标原点到球壳的距离（即线段的长度）等于该方向上$|Y|$值的大小。由图可知，Y_{p_z}在z方向上绝对值最大，而Y_{p_x}是在x方向绝对值最大。

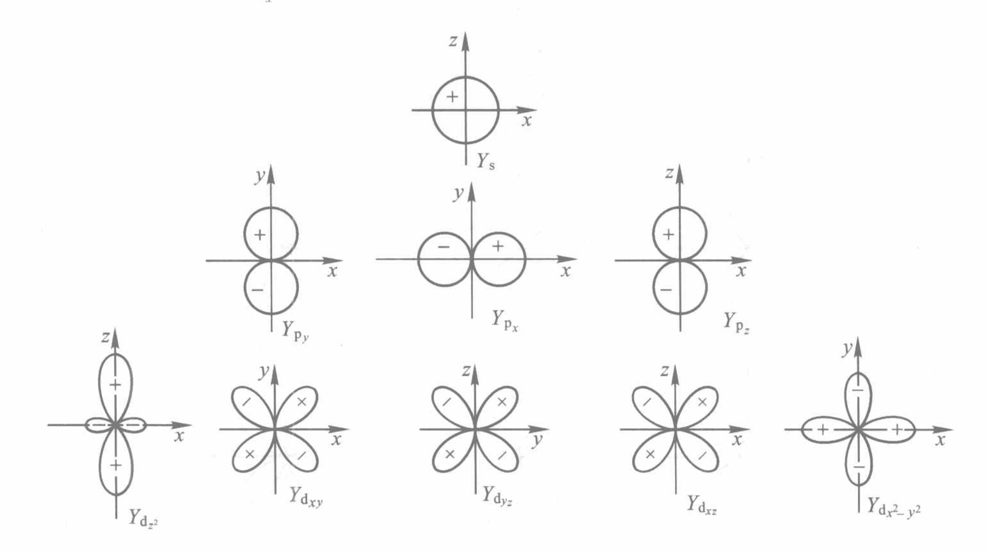


图6.4　波函数角度分布图

2. 电子云的径向分布图

以$R^2(r)$对r作图，得到的是电子云径向分布图，见图6.5（示意图）。它反映了在给定方向上（即固定θ、φ时），概率密度随r的变化情况。由图可见，处于s轨道的电子离核越近概率密度越大，而处于p、d轨道上的电子离核越近，概率密度越小。

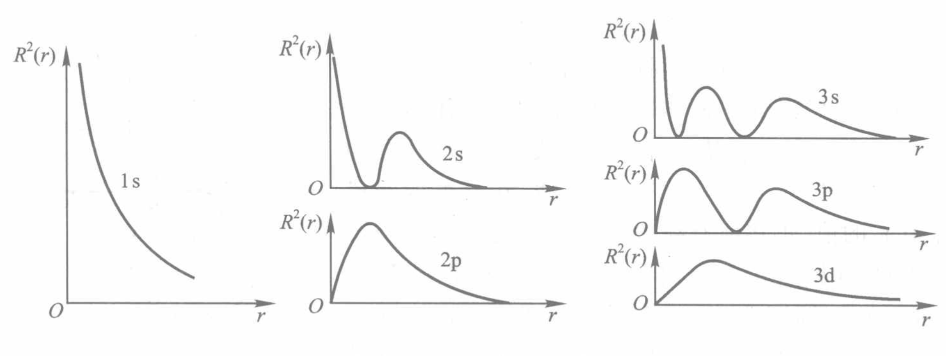


图 6.5 电子云径向分布图

3. 电子云角度分布图

图 6.6 给出了几种类型的电子云角度分布图。它是由 $Y^2(\theta,\varphi)$ 对 θ、φ 作图所得。此图与波函数角度分布图形状类似,但也有区别:一是波函数角度分布图

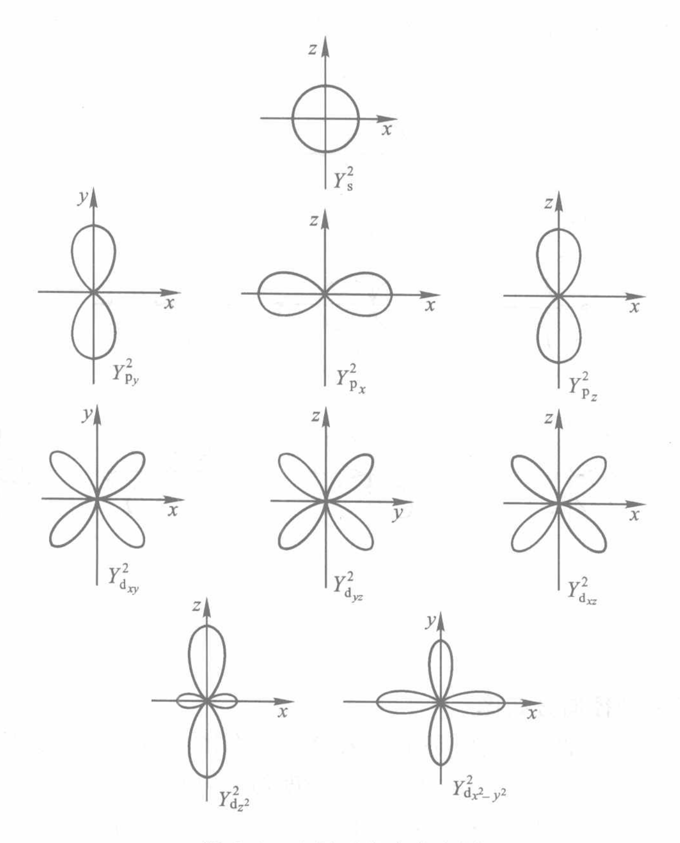


图 6.6 电子云角度分布图

标有正、负，而电子云角度分布图都是正值（习惯上不标出），这是因为 Y^2 皆是正值；二是电子云角度分布图比波函数角度分布图“瘦”些，这是因为 $|Y|$ 值总小于 1，故 Y^2 值更小。电子云角度分布图反映了同一球面不同方向上概率密度的变化情况。由图可知，s 轨道中的电子在核周围同一球面不同方向上出现的概率密度相同；而对于 p_x 轨道中的电子，在核周围同一球面不同方向上出现的概率密度不同，以 x 方向为最大，等等。

4. 电子云图

图 6.7 给出了几种原子轨道的电子云图。黑点密处表明电子在这些地方出现的概率密度大，黑点稀疏的地方表明电子出现的概率密度小。电子云图可以看成是由电子云的径向分布图和电子云的角度分布图合成的结果。以处于 1s 态的电子为例，由电子云径向分布图可知，离核越近电子出现的概率密度越大，故在电子云图上离核越近黑点越密；而由电子云角度分布图可知，1s 电子在空间同一球面不同方向上出现的概率密度相同，因此在电子云图上离核相同距离不同方向上黑点的疏密情况相同。其他电子云图也可以用类似方法讨论。

从电子云图还可看出，对于同一主量子数 n 的不同轨道，l 不同（如 2s 与 2p），其电子云的形状不同，m 不同的电子云（如 $2p_x$ 与 $2p_y$）在空间的取向不同。

5. 径向分布函数图

了解电子经常在离核多远的区域（这里所说的区域是指以核为圆心，距离核为 r，厚度为 $\mathrm{d}r$ 的球壳）内运动，即了解电子在离核多远的区域出现的概率大，对了解电子的能量，以及电子间的相互作用都很重要，为此给出径向分布函数图。

因为 $\psi^2(r,\theta,\varphi)$ 表示在 (r,θ,φ) 处电子的概率密度，所以在点 (r,θ,φ) 附近的小体积元 $\mathrm{d}\tau$ 中，电子出现的概率为 $\psi^2(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}\tau$。若将 $\psi^2(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}\tau$ 在 θ 和 φ 的全部区域内积分，其结果即为距离核为 r、厚度为 $\mathrm{d}r$ 球壳内电子出现的概率[用 $D(r)\mathrm{d}r$ 表示]。具体积分如下：

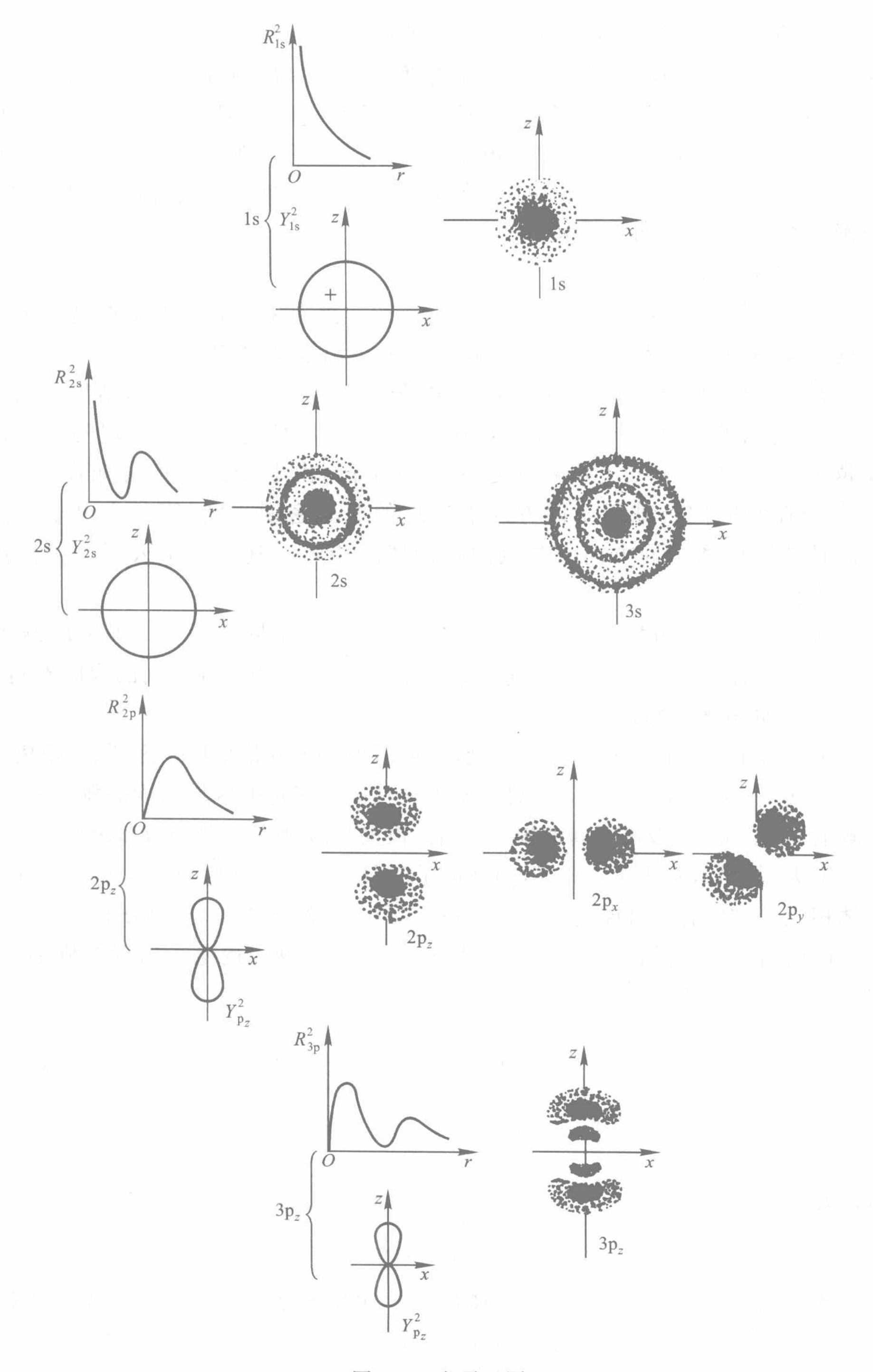
$$D(r)\mathrm{d}r=\int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi}\psi^2(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}r=\int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi}R^2(r)Y^2(\theta,\varphi)r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$=R^2r^2\mathrm{d}r\int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi}Y^2(\theta,\varphi)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi=R^2r^2\mathrm{d}r(Y^2\text{ 是归一化的})$$

所以有

$$D(r)=R^2r^2 \tag{6.3}$$

$D(r)$ 就是径向分布函数，它代表距离核为 r，单位厚度球壳内电子出现的概率。$D(r)$ 对 r 作图就得到径向分布函数图。图 6.8 给出的就是一些轨道的径向分布函数图。由径向分布函数图可以看出：



R_{1s}^2
O
r
1s
Y_{1s}^2
z
+
x
z
x
1s
R_{2s}^2
O
r
2s
Y_{2s}^2
z
x
z
x
2s
z
x
3s
R_{2p}^2
O
r
$2p_z$
z
x
$Y_{p_z}^2$
z
x
$2p_z$
z
x
$2p_x$
z
x
$2p_y$
R_{3p}^2
O
r
$3p_z$
z
x
$Y_{p_z}^2$
z
x
$3p_z$

图 6.7 电子云图

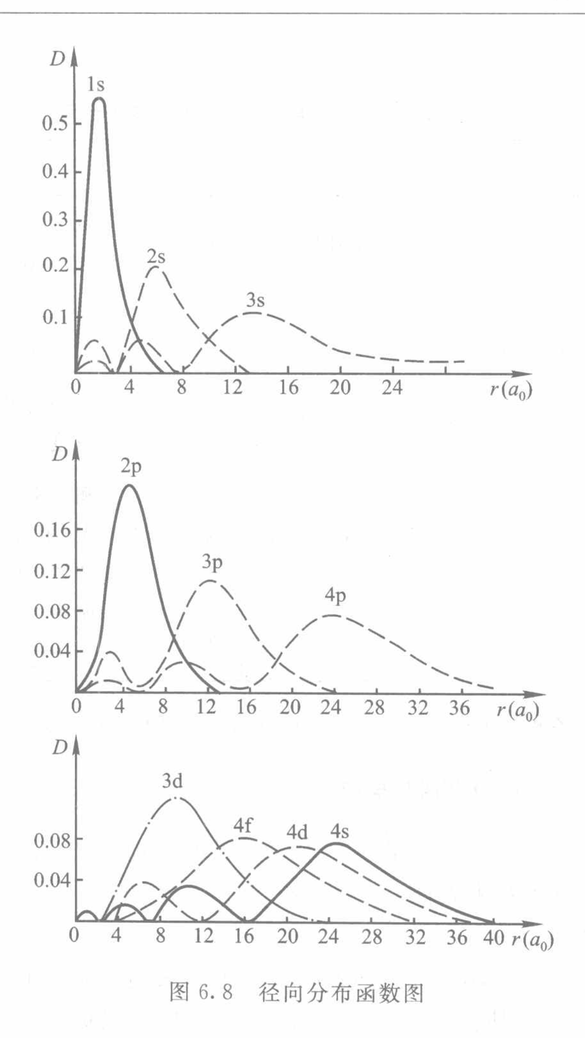


图 6.8 径向分布函数图

(1) 电子运动确实无轨道可言,只有概率分布的规律。以 3s 电子为例,它既可以在核附近出现,又可在离核较远处出现,而它最常出现于距核 $13a_0$ 附近的区域。

(2) n 越大,电子经常出现的区域离核越远,能量也越高。

(3) n 相同、l 不同的电子,l 越小在核附近出现的概率越大,这可由 4s、4p、4d、4f 的图形看出。

有了径向分布函数图,也可以解释为什么 1s 电子离核越近概率密度越大(见 1s 电子云图),但该电子最常出现的区域却是距核 0.053 nm 处(实验结果)。这是因为概率=概率密度×体积,离核越近,虽然概率密度大,但球壳体积小,因此概率也小。

为了便于比较,我们采用列表的方式(见表 6.3),给出了除 $R(r)$ 图外的五

种图形的有关说明。

表 6.3 单电子原子(离子)波函数与电子云图

图的名称	作法	形状	意义
1. $Y(\theta,\varphi)$图 (波函数角度分布图)	$Y(\theta,\varphi)$对 θ、φ 作图	见图 6.4	同一球面不同方向上 ψ 的变化情况
2. $R^2(r)$图 (电子云径向分布图)	$R^2(r)$对 r 作图	见图 6.5	给定方向上概率密度随 r 的变化情况
3. $Y^2(\theta,\varphi)$图 (电子云角度分布图)	$Y^2(\theta,\varphi)$对 θ、φ 作图	见图 6.6	同一球面不同方向概率密度变化情况
4. $\psi^2(r,\theta,\varphi)$图 (电子云图)	$R^2(r)$与 $Y^2(\theta,\varphi)$合成	见图 6.7	概率密度在空间的分布情况,用黑点的疏密表示概率密度的大小
5. $D(r)$图 (径向分布函数图)	$D(r)$对 r 作图	见图 6.8	距离核为 r,单位厚度球壳内电子出现的概率

通过对上述各种图的讨论,我们就可以进一步理解量子数的物理意义了。

6.2.4 量子数 n,l,m 的物理意义

由薛定谔方程解出 ψ 可以描述原子中电子的运动状态,不同电子的运动状态可用下述四个量子数来表征。

1. 主量子数 n

n 决定能量,n 越大,电子的能量越高;n 也代表电子离核的平均距离,n 越大,电子离核越远,n 相同的电子称处于同一电子层。根据 n 值的大小,电子层依次分别称为 K、L、M、N、O、P、Q 等层。

2. 角量子数 l

角量子数 l 决定角动量的大小,也决定了电子在空间角度分布的情况,与电子云的形状密切相关。在多电子体系中 l 和能量有关。通常将同一电子层中 l 相同的电子归为同一亚层。

3. 磁量子数 m

磁量子数决定角动量在磁场方向的分量。由图 6.7 可以看出,每种磁量子数表示电子云在空间的一种伸展方向。l 相同,m 不同,电子云在空间的取向不同。

4. 自旋(磁)量子数 m_s

自旋并非真像地球绕轴自旋一样,它只是电子的两种不同状态,用自旋量子数 m_s 来描述,其值只有$\pm 1/2$,常用正反箭头↑↓来表示。

由三个量子数(n、l、m)决定的波函数称为轨道波函数,而由四个量子数决定的波函数称为完整波函数。

讲到这里,对用波函数来描述电子的运动状态的方便性和合理性就应该了解了。例如,假设氢原子的电子是处于 $\psi_{2p_z,\frac{1}{2}}$ 状态,我们就可以了解到:该电子处于第 2 电子层;2p 亚层;$2p_z$ 轨道;自旋状态是 1/2;能量是 $-328\ kJ\cdot mol^{-1}$;由 Y 图可知,在 z 方向上 Y 的绝对值最大;由 Y^2 图可知,在 z 方向上概率密度最大;由 $D(r)$ 图可知该电子经常出现的区域在 $4a_0$ 处。

在讨论了单电子原子(离子)的结构以后,就可以讨论多电子原子的结构了。

6.2.5 多电子原子结构和元素周期表

要讨论多电子原子的结构,可解多电子原子的薛定谔方程,从而得到波函数和相应的能量。但是,多电子原子的薛定谔方程无法精确求解,只能用近似方法。用近似方法得到的多电子原子的波函数,和单电子原子(离子)波函数有相似的形式。即也可以用 n、l、m 三个量子数来描述,且还是用 1s、2s、2p、3s、3p、3d、…来表示,只是波函数的具体形式不同罢了。而且,多电子原子的波函数角度部分 Y 和氢原子相同,只是波函数径向部分 R 与氢原子不同。

多电子原子中不止一个电子,于是就有这些电子在不同的可能状态中如何排布的问题,即核外电子排布。整个多电子原子的状态应当用所有电子运动状态的总和来描述。

1. 多电子原子轨道的能级

单电子原子(离子)的核外只有一个电子,该电子只受核的作用,其原子轨道能级的高低只决定于主量子数 n。但对于多电子原子来说,电子除受核的作用外,在电子之间还有互相排斥作用。因此原子轨道的能级次序发生变动,变得比较复杂。对多电子原子需要知道核外原子轨道的能级次序,然后才能讨论核外电子排布问题。

鲍林(Pauling)根据大量的光谱数据以及某些近似的理论计算,得到了如图 6.9 所示的多电子原子原子轨道能级的近似图。图中能级次序是指电子按能级高低在核外排布的次序。

对这个近似能级图可作如下几点说明。

(1) 能级图中,能量相近的能级划为一组,放在一个方框中称为能级组。图中共列出六个能级组。

(2) 图中每一个小圆圈代表一个原子轨道。如 s 亚层只有一个原子轨道,p 亚层有三个能量相同的原子轨道,而 d 亚层有五个能量相同的原子轨道等。

(3) 主量子数 n 相同角量子数 l 不同者,l 值越大,能量越大。即 $E_{ns}<E_{np}<E_{nd}<E_{nf}$。

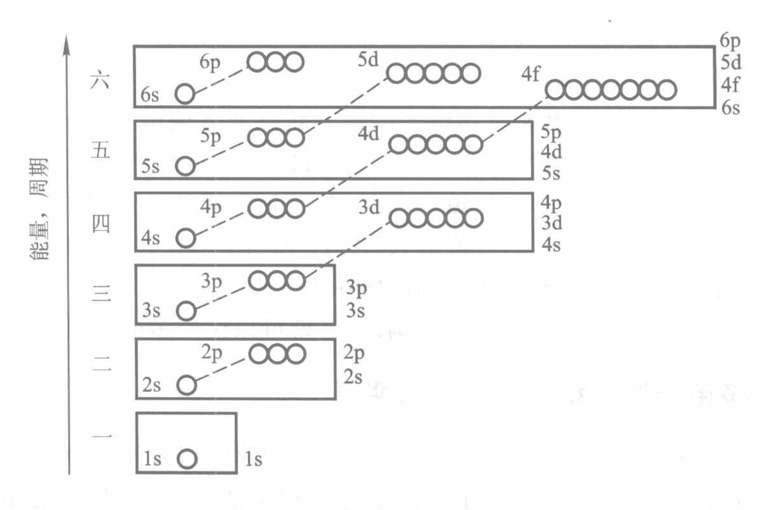


图 6.9 原子轨道近似能级图

(4) 若角量子数 l 相同主量子数 n 不同者其能级次序由主量子数决定，n 值越大，能级越高，如 $E_{2p}<E_{3p}<E_{4p}$。

(5) 主量子数和角量子数同时变动时，能级次序比较复杂，会出现 $E_{4s}<E_{3d}$ 等现象。这种现象称为能级交错。出现能级交错的原因，来源于屏蔽效应和钻穿效应等。

2. 屏蔽效应和钻穿效应

(1) 屏蔽效应 在多电子原子中，电子不仅受到原子核的吸引，而且电子间还存在排斥作用。某一电子受其余电子排斥作用的结果，与原子核对该电子的吸引作用刚好相反。因此其余电子屏蔽了或削弱了原子核对该电子的吸引作用，相当于抵消一部分核电荷，这种现象叫做内层电子对外层电子的屏蔽效应。屏蔽效应的强弱可用屏蔽常数(σ)来表征。

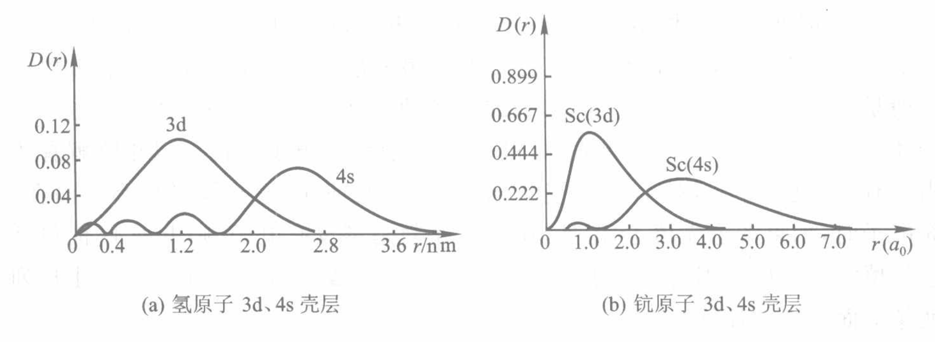
$$Z^{*}=Z-\sum\sigma \tag{6.4}$$

式中：Z 为核电荷数；Z^{*} 为有效核电荷数；σ 为屏蔽常数；$\sum\sigma$ 为($Z-1$)个电子的 σ 总和。屏蔽效应使该电子的能量升高。

(2) 钻穿效应 从量子力学观点来看，电子的运动没有固定的轨道，只有概率分布的规律。因此最外层电子也可能出现在离核很近处。也就是说外层电子可“钻入”内层出现在离核较近的地方(见图 6.10)，这种现象称为钻穿效应。

从 6.10 图可以看出，无论是氢原子还是钪原子，虽然 4s 电子总的来说离核比 3d 电子要远，但 4s 电子的钻穿效应比 3d 电子强，即在核附近出现的机会多(Sc 原子 4s 的第一、二个峰太低，图形放大后才能显示)。对于同一个原子而

言，ns电子钻的最深，它有离核最近的小峰，而np、nd和nf电子钻入内层的程度依次减小。钻穿效应使该电子的能量降低。



(a) 氢原子 3d、4s 壳层　　(b) 钪原子 3d、4s 壳层

图 6.10　氢原子、钪原子的 3d 和 4s 径向分布函数图

对于主量子数n相同、角量子数l不同的轨道，主量子数的影响是一样的，而l不同其钻穿效应不同，应该有$E_{ns}<E_{np}<E_{nd}<E_{nf}$这样的能量关系。

至于在有些原子中出现$E_{4s}<E_{3d}$等现象，是因为从主量子数n来讲，应是$E_{4s}>E_{3d}$，但从钻穿效应来讲，应是$E_{4s}<E_{3d}$，最终的结论应看两者哪一个起主导作用。如果是钻穿效应起主导作用，就会出现$E_{4s}<E_{3d}$。

3. 核外电子排布的一般原则

各元素原子核外电子的排布基本遵循以下三个原则：

(1) 泡利(Pauli)不相容原理　一个原子轨道中，最多只能容纳两个自旋相反的电子。或者说，一个原子中不能同时有两个或两个以上四个量子数完全相同的电子。据此可确定各电子层和电子亚层可容纳的电子数。

(2) 能量最低原理　在满足泡利原理的前提下，电子应尽先占据能量最低的轨道，使系统的总能量最低。这就是能量最低原理。

(3) 洪德(Hund)规则　在同一能级的轨道中，电子总是尽可能以自旋平行的方向分占不同的轨道。这就是洪德规则。

此外，当这些轨道中的电子排布处于全充满、半充满或全空状态时，通常原子系统具有较低的能量。

按上述电子排布的一些基本原则和近似能级顺序，就可以写出绝大多数元素原子基态的电子排布式。如：

40 号元素 Zr 的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$；

24 号元素 Cr 的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$（半充满结构）；

29 号元素 Cu 的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$（全、半充满结构）等。

周期表中属于半充满的元素有 Cr、Mo，但 W 特殊；属于全充满的元素有

Cu、Ag 和 Au。还有一些特殊的排布情况，这里就不再一一说明了。表 6.4 给出了周期表中元素原子基态的电子排布情况。应该注意的是，原子在失去电子时一般总是先失去最外层电子。如以 21 号元素 Sc 为例，其外层电子构型为 $3d^1 4s^2$（所谓外层电子构型，主族是指最外层电子，而一般副族是指最外层电子加次外层 d 电子，镧系和锕系元素一般则是最外层电子加上次次外层的 f 电子，一般是指有可能参与反应的电子）。如果 Sc 原子失去一个电子，失去的是 3d 电子还是 4s 电子呢？实验结果表明，最先失去的是 4s 电子。这可以粗略解释为，由于有 3d 电子存在，对 4s 电子有屏蔽作用，从而使 4s 电子能量提高。而在填充电子时，如果考虑先填 4s 还是 3d，这两个轨道都没有电子，则由于 4s 能量低，应先填它。因此在书写多电子原子电子排布式时，最后应按主量子数大小排列，就像上面给出的那样。

表 6.4 元素原子基态的电子层结构

周期	原子序数	元素符号	电子层																	
			K	L		M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1	1	H	1																	
	2	He	2																	
2	3	Li	2	1																
	4	Be	2	2																
	5	B	2	2	1															
	6	C	2	2	2															
	7	N	2	2	3															
	8	O	2	2	4															
	9	F	2	2	5															
	10	Ne	2	2	6															
3	11	Na	2	2	6	1														
	12	Mg	2	2	6	2														
	13	Al	2	2	6	2	1													
	14	Si	2	2	6	2	2													
	15	P	2	2	6	2	3													
	16	S	2	2	6	2	4													
	17	Cl	2	2	6	2	5													
	18	Ar	2	2	6	2	6													

续表

周期	原子序数	元素符号	电子层																	
			K	L		M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
4	19	K	2	2	6	2	6		1											
	20	Ca	2	2	6	2	6		2											
	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
	23	V	2	2	6	2	6	3	2											
	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1											
	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
	27	Co	2	2	6	2	6	7	2											
	28	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
	36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
5	37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
	38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
	39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
	40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
	41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
	42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
	43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2							
	44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
	45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
	46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
	47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
	48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
	49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
	50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						

续表

周期	原子序数	元素符号	电子层																	
			K	L		M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
5	51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
	52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
	53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
	54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						
6	55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
	56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			
	57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
	58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2			
	59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
	60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
	61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
	62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
	63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
	64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
	65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
	66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
	67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
	68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
	69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
	70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
	71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			
	72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
	73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
	74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
	75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
	76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			
	77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2			
	78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1			
	79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1			
	80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			
	81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
	82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		

续表

周期	原子序数	元素符号	电子层																	
			K	L		M			N				O				P			Q
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
6	83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
	84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
	85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
	86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
7	87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
	88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
	89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
	90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
	91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
	92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
	93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
	94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
	95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
	96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
	97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2
	98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
	99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
	100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
	101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
	102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
	103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
	104	Rf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2
	105	Db	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2
	106	Sg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	2
	107	Bh	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	5	2
	108	Hs	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	6	2
	109	Mt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	7	2

注：单线框中元素——过渡元素；双线框中元素——镧系或锕系元素

4. 元素的电子层结构和元素周期表

元素周期律是由俄国科学家门捷列夫（Менделеев）和德国科学家迈耶尔

(Meyer)发现的。为了研究这一规律,门捷列夫辛勤工作了20多年,一直工作到去世的前一天。

在他发现周期律后的某一天,彼德堡的一位小报记者来采访他。小报记者问:"门捷列夫先生,您是否承认您是天才?"。门答:"什么是天才? 终生努力就是天才"。记者又问:"听说您是在一个晚上做了一个梦,梦见了桌子上的卡片变成了一条龙,这条龙又弯成几折,醒来后您就排出了周期表?"。门听完笑着回答道:"您要知道,这个问题我大概想了20多年了,而您却以为我坐着不动就写出来了,哪有这么简单"。元素周期律的发现,对于化学的发展起到了非常重要的作用。

当时人们认为元素性质是相对原子质量的函数。但如按相对原子质量递增的顺序排列,则Co—Ni,Te—I等元素的性质顺序有颠倒(参见书后的元素周期表)。当时门捷列夫一直认为是相对原子质量测量有误。稀有气体出现以后,又有了K—Ar倒置。这一不合理现象困惑了科学家几十年,直到1912年(周期表发现43年后),才由英国年轻的科学家莫斯莱(Moseley)予以解决。莫斯莱提出以原子序数(等于原子的核电荷数)为基础来排列元素周期表,不但解决了相对原子质量倒置的问题,而且使元素周期表有了坚实的理论基础。常见的元素周期表见书后所附。

元素性质取决于原子结构,反映元素性质周期变化的元素周期表和原子结构有如下关系:

(1) 周期数=电子层数,即同一周期的元素具有相同的电子层数。

(2) 族号数:

主族、ⅠB、ⅡB=最外层电子数;

ⅢB—ⅦB=最外层电子数+次外层d电子数(La、Ar系有例外);

Ⅷ族元素的最外层电子数+次外层d电子数=8～10;

0族元素最外层均已填满电子。

即同一族的元素具有特定的外层电子结构。

(3) 每一周期中的元素数目,是电子按能级分布的必然结果。第三周期只有8个元素是因为电子填完$3s^2 3p^6$以后,不是接着填3d,而是填4s,从而进入第四周期。

根据原子的外层电子构型还可将周期表分成5个区,即s区、p区、d区、ds区和f区。表6.5反映了原子外层电子构型与周期表分区的关系。五个区中s区和p区元素只有最外一层未填满电子或完全填满电子,为主族元素,而其他则为副族元素。不仅元素周期表的结构和原子的电子层结构有关,元素的性质也

和原子的电子层结构有关。元素周期表很好地反映了元素性质随原子结构变化的情况。

表 6.5 原子外层电子构型与周期表分区

	ⅠA　ⅡA	ⅢB～ⅦB　Ⅷ	ⅠB　ⅡB	ⅢA～ⅦA　0
1				
2				
3				
4	s 区	d 区	ds 区	p 区
5	$ns^1 \sim ns^2$	$(n-1)d^1ns^2 \sim (n-1)d^8ns^2$（有例外）	$(n-1)d^{10}ns^1 \sim (n-1)d^{10}ns^2$	$ns^2np^1 \sim ns^2np^6$
6		La		

镧系元素 锕系元素	f 区 $(n-2)f^1ns^2 \sim (n-2)f^{14}ns^2$（有例外）

5. 元素性质的周期变化规律

元素的基本性质，如原子半径、电离能、电子亲和能和电负性等，都与原子的结构密切相关，因此也呈现明显的周期性变化规律。

（1）原子半径　电子的运动没有固定的运动轨迹，只有概率分布的规律。而原子核周围的电子云并没有确定的边界。因此通常所说的原子半径，是指形成共价键或金属键时原子间接触所显出的半径。如果某一元素的两个原子以共价单键结合时，它们核间距离的一半称为该原子的共价半径。金属晶体中相邻两个金属原子核间距的一半称为金属半径。当两个原子只靠范德华（van der Waals）力（分子间作用力）互相吸引时，它们核间距的一半称为范德华半径。周期表中各元素的原子半径列于表 6.6。

原子半径的大小主要决定于有效核电荷数和核外电子的层数。其规律如下：

① 在周期表的同一短周期中，从左到右原子半径逐渐减小。这是由于有效核电荷逐渐增加，而电子层数保持不变。增加的电子都在同一外层，此时相互屏蔽作用较小，因此随原子序数增加，核电荷对电子的吸引力逐渐增大，原子半径依次减小。

在长周期中从左到右原子半径也是逐渐减少的，但略有起伏。从第三个元素（是副族元素）开始，原子半径减小比较缓慢，而在后半部的元素（如第四周期从 Cu 元素开始），原子半径反而略有增大，但随即又逐渐减少。这是由于电子是逐一填入 $(n-1)$d 层，d 电子处于次外层，对核的屏蔽作用较大，有效核电荷增加不多，核对外层电子的吸引力也增加较少，因此原子半径减少缓慢。而到了

长周期的后半部，即从ⅠB族开始，由于次外层已充满18个电子，新增加的电子要加在最外层，半径又略有增大。当电子继续填入最外层时，由于有效核电荷的增加，原子半径又逐渐减小。

表 6.6 元素的原子半径*（单位：pm）

ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ			ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
H																	He
37																	54
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
156	105											91	77	71	60	67	80
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
186	160											143	117	111	104	99	96
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
231	197	161	154	131	125	118	125	125	124	128	133	123	122	116	115	114	99
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
243	215	180	161	147	136	135	132	132	138	144	149	151	140	145	139	138	109
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
265	210		154	143	137	138	134	136	139	144	147	189	175	155	167	145	

镧系元素

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
187	183	182	181～181		180	199	179	176	175	174	173～173		194	172

* 引自 MacMillian. Chemical and Physical Data(1992)

镧系、锕系元素中，从左到右，原子半径也是逐渐减小的，只是减小的幅度更小（约为主族元素的1/10）。这是由于新增加的电子填入倒数第三层（$n-2$）f亚层上，f电子对外层电子的屏蔽效应更大，外层电子所受到的有效核电荷增加更小，因此原子半径减小缓慢。镧系元素从镧（La）到镥（Lu）原子半径依次更缓慢缩小的积累叫做“镧系收缩”。由于镧系收缩，使镧系以后的铪（Hf）、钽（Ta）、钨（W）等原子半径与上一周期（第五周期）相应元素锆（Zr）、铌（Nb）、钼（Mo）等非常接近。因此，锆和铪、铌和钽、钼和钨的性质非常相似，在自然界共生，并且难以分离。从元素铌和钽的发现过程可充分说明这一点。

1802年，瑞典化学家艾克伯格从芬兰的一种矿石中发现了一种新的金属矿石，他试图用酸将其溶解以提取这一金属，但每一次都失败了。他将其命名为钽（Ta）。这个名称来自古希腊神话中的英雄坦塔罗斯（Tantalus），因为钽这种新金属具有“英雄”的特征，能够抵抗各种酸的侵蚀，甚至能耐王水。

1801年，英国学者哈切特在分析一种美洲的矿石时，也发现了一种新的金属元素，取名为“钶”，但也一直没有分离出来。学者们发现，钶与钽性质非常相

近。经过长期的争论，得出一个错误的结论，认为两者是同一个元素。这对艾克伯格无疑又是一个很大的打击。这一错误结论一直保持了 42 年。直到 1844 年德国化学家罗兹第一次用化学法将两者分开，才弄清是两种不同的金属元素，只是性质太接近了。为了表示两种元素的“同族”和“亲缘”关系，罗兹给钶起了另一个名字——尼俄柏(尼俄柏是坦塔罗斯的女儿)，即是铌(Nb)。其实两位科学家发现的都是铌、钽的混合物，只是一种矿石 Nb 多一些，而另一种是 Ta 多一些。

上述例子充分说明，原子结构的相似(具有相似的外层电子结构和相近的原子半径)带来了性质的相近。

② 同一主族中，从上到下，外层电子构型相同，电子层增加的因素占主导地位，所以原子半径逐渐增大。副族元素的原子半径，从第四周期过渡到第五周期是增大的，但第五周期和第六周期同一族中的过渡元素的原子半径比较接近。

(2) 电离能　使基态气态原子失去一个最外层电子所需的最低能量称为第一电离能 I_1(见表 6.7)。

表 6.7　元素的第一电离能*(单位:$kJ \cdot mol^{-1}$)

ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB		Ⅷ		ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
H																	**He**
1 310																	2 370
Li	**Be**											**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
519	900											799	1 096	1 401	1 310	1 680	2 080
Na	**Mg**											**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
494	736											577	786	1 060	1 000	1 260	1 520
K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
418	590	632	661	648	653	716	762	757	736	745	908	577	762	966	941	1 140	1 350
Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
402	548	636	669	653	694	699	724	745	803	732	866	556	707	833	870	1 010	1 170
Cs	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
376	502	538	531	760	779	762	841	887	866	891	1 010	590	716	703	812	920	1 040

La	**Ce**	**Pr**	**Nd**	**Pm**	**Sm**	**Eu**	**Gd**	**Tb**	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Tm**	**Yb**	**Lu**
538	528	523	530	536	543	547	592	564	572	581	589	597	603	524

* 引自 Huheey J E, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. 2nd ed. 和 CRC, Handbook of Chemistry and Physics 73rd ed. (1992—1993)

从一价气态正离子再失去一个电子成为二价正离子所需要的最低能量称为第二电离能 I_2。依次类推，还可以有第三电离能 I_3、第四电离能 I_4 等。显然，同一元素原子的第一电离能小于第二电离能，第二电离能小于第三电离能等。例如，铝的第一、第二和第三电离能分别为:577、1 817 和 2 745 $kJ \cdot mol^{-1}$。

第一电离能是重要的原子参数。I_1 小的元素容易给出电子，易被氧化，金

属性强，成碱性强。从第一电离能的大小，还可以看出元素通常的化合价。表 6.8 给出了第三周期元素的电离能数据。从表中数据可以看出，Na 的 $I_1 \ll I_2$，Mg 的 $I_2 \ll I_3$，Al 的 $I_3 \ll I_4$ 等，因此 Na 通常是 +1 价，Mg 为 +2 价，Al 为 +3 价等。对于任何元素来说，在第三电离能以后的各级电离能的数值都是比较大的，所以在一般情况下，高于 +3 价的独立离子是很少存在的。

表 6.8 第三周期元素的电离能(单位：$kJ \cdot mol^{-1}$)

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
I_1	496	738	577	787	1 012	1 000	1 251	1 521
I_2	4 562	1 450	1 817	1 557	1 903	2 251	2 297	2 669
I_3		7 733	2 745	3 232	2 912	3 361	3 822	3 931
I_4			11 578	4 356	4 957	4 564	5 158	5 771
I_5				10 091	6 274	7 031	6 540	7 283
I_6					21 296	8 496	9 392	8 781
I_7						27 106	11 018	11 995

从表 6.7 还可以看出，元素原子的电离能呈周期性变化。在同一周期中，从左到右，金属元素的电离能较小，非金属元素的电离能较大，到稀有气体电离能最大。同一主族，自上而下一般电离能减小。但对于副族和第Ⅷ族元素来说，缺少这种规律性。

图 6.11 给出了周期表前两个短周期元素的第一电离能。由图可以看出，从 Li 到 Ne 和从 Na 到 Ar 电离能变化总的趋势是逐渐增加的。但图中有几个不规则之处：Be 和 Mg 的电离能较高，这是因为全充满的 s 能级有较高的稳定性(Be、Mg 的外层电子的构型是：$2s^2$，$3s^2$)；N 和 P 也有较高的第一电离能数值，这是因为半充满的 p 能级也比较稳定(N、P 的外层电子构型是 $2s^22p^3$、$3s^23p^3$)；而 B 和 Al 的电离能数值较低，是因为拿走一个电子以后剩下的是一个全充满稳定的 s 电子层；同样，对于 O 和 S 来说拿走一个电子后剩下的是一个半充满稳定的 p 电子层，因此第一电离能也较低。

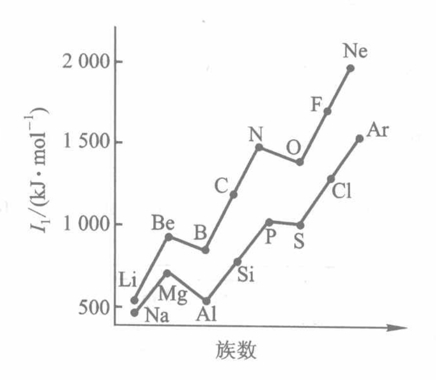


图 6.11 第一、第二短周期中元素的第一电离能

图 6.12 给出了 Na 原子的各级电离能。从图可以看出，对于 Na 原子来说，$I_1 \ll I_2 < I_3 < I_4 < I_5 < I_6 < I_7 < I_8 < I_9 \ll I_{10} \ll I_{11}$。这可以用钠原子的电子构型($1s^22s^22p^63s^1$)来加以说明。$I_1$ 是失去最外层 $3s^1$ 电子所需要的最低能量，耗能

较少；I_2 是失去次外层全充满的 $2p^6$ 中的一个电子所需的最低能量，耗能大大增加，其他各级电离能的大小关系可以类推。上述事实充分说明，原子中的电子确实是分层、按不同能级分布的，而且当电子处于全充满或半充满状态时比较稳定。

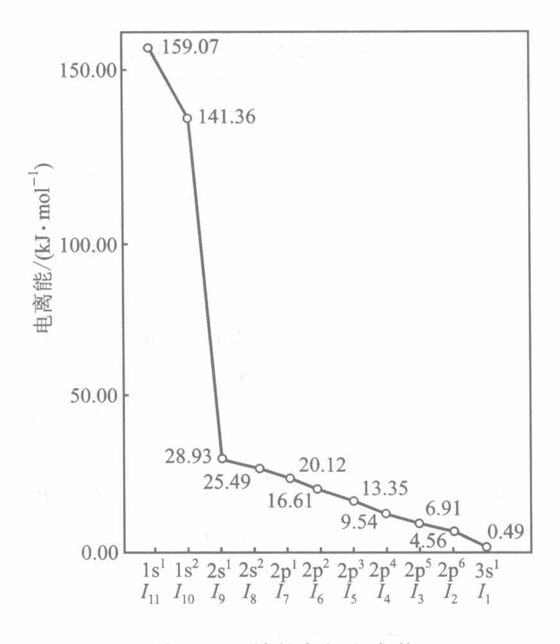


图 6.12 钠的各级电离能

稀有气体研究新纪元的开创也与电离能数据有关。零族元素的名称最早是稀有气体，后来因为 Ar 在大气中的丰度比 CO_2 还大，所以改名为惰性气体。第二次改名是因为合成出 Xe 的化合物。1962 年英国化学家巴特利(N. Bartlett)根据 Xe 的第一电离能与氧分子第一电离能相近的事实，推想既然 PtF_6 能与 O_2 生成$O_2^+(PtF_6)^-$，PtF_6 也应该能够与 Xe 生成类似的化合物 $XePtF_6$。后来果然在不太剧烈的条件下合成了第一个惰性气体化合物，从此开创了稀有气体研究的新篇章。

(3) 电子亲和能　气态原子在基态时得到一个电子生成一价气态负离子所放出的能量称为电子亲和能。电子亲和能也有第一、第二等之分，如果不加说明都是指第一电子亲和能。

原子得到的电子必然处于能量最低的空轨道上，因此电子亲和能的大小既与原子核对该电子的吸引有关，又与该电子受到其他电子的排斥作用有关。原子半径小虽然有利于核对电子的吸引，但因为核外电子分布“拥挤”，电子间排斥作

用也大了。所以同一周期、同一族中元素的电子亲和能没有单调变化规律(见表6.9)。第二周期O与F比第三周期S与Cl电子亲和能要小,就是因为原子半径小而引起电子间排斥作用大的结果。由于电子亲和能的变化规律性较差,实验测定也比较困难(通常是用间接方法计算),数值的准确度也要比电离能差,因此其重要性不如电离能。

表 6.9 一些元素的第一电子亲和能*

H															
72.8															
Li	**Be**										**B**	**C**		**O**	**F**
60	(<0)										27	122		141.1	328
Na	**Mg**										**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**
52.7	(<0)										44	120	71.7	210.4	348.8
K	**Ca**	**Ti**	**V**	**Cr**		**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**
48.4	(<0)	38	91	65		55	90	111	118	(<0)	29	116	77	195	324.6
Rb	**Sr**			**Mo**						**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**
47.0	(<0)			92						(<0)	29	116	106	190	295
Cs	**Ba**		**Ta**	**W**	**Re**			**Pt**	**Au**		**Tl**	**Pb**	**Bi**		
46.0	(<0)		81	79	15			205.1	223.1		31	96	92		
Fr															
44.0															

* 摘自:MacMillian. Chemical and Physical Data(1992)

(4) 电负性 电离能和电子亲和能都是表征孤立气态原子得失电子的能力,没有考虑原子间的成键作用等情况。在化学键中,同核键只占极少数,大量的是异核键。由于不同元素的原子在分子中吸引电子的能力不同,则引起化学键的键型过渡以及一系列物理化学性质的变化。电负性概念的提出,就是为了表示分子中不同元素原子吸引电子能力的倾向,并用它去研究不同元素原子形成化学键的一些特性。

虽然电负性的术语在19世纪已经被提出来了,但是给每一个元素赋予一定的数值,定量地表示元素的电负性,则是在20世纪30年代开始的。

1932年鲍林(Pauling)定义元素的电负性是原子在分子中吸引电子的能力。他指定氟的电负性为4.0,并根据热力学数据比较各元素原子吸引电子的能力,得出其他元素的电负性X_P。表6.10所给出的元素电负性主要采用鲍林的电负性数据。

1934年,募利肯(Mulliken)从第一电离能、电子亲和能综合考虑,给出元素的电负性:

$$X_M = \frac{1}{2}(I_1 + E) \tag{6.5}$$

其中 I_1 和 E 分别代表第一电离能和电子亲和能，这样得到的是电负性的绝对值。如果电离能 I_1 和电子亲和能 E 的单位都采用电子伏特(eV，1 eV＝1.602 177×10^{-19} J)，则募利肯电负性数值 X_M 与鲍林电负性数值 X_P 之间有以下关系：

$$X_M/2.7 = X_P$$

则有

$$X_P = 0.18(I + E) \tag{6.6}$$

1956 年阿雷德(Allred)和罗丘(Rochow)根据原子核对外层电子的静电吸引，也计算出一套电负性数据。关于电负性的标度有很多种，这些数值是根据物质的不同性质计算得来的。各种标度的数值虽然不同，但在电负性排列中元素的相对位置大致相同。

表 6.10 电负性表*

H																H	He
2.18																2.18	—
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	—
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.8	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	—
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.9	2.28	2.2	2.20	1.93	1.69	1.73	1.96	2.05	2.1	2.66	—
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.79	0.89	1.10	1.3	1.5	2.36	1.9	2.2	2.2	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02	2.0	2.2	—

* 引自 MacMillian, Chemical and Physical Data(1992)

由电负性的数据可以看出：

① 金属元素的电负性较小，非金属的较大。电负性是判断元素金属性的重要参数。$X=2$ 是近似地标志金属和非金属的分界点。

② 同一周期的元素从左到右，从碱金属到卤素，原子的有效核电荷逐渐增多，原子半径逐渐减小，原子吸引电子的能力基本呈增加趋势，所以元素的电负性相应逐渐增大。对于第二周期元素，原子序数每增加 1，电负性约增加 0.5。同一主族中，从上到下电子层结构相同，有效核电荷数相差不大，原子半径增加的影响占主导地位，因此元素的电负性基本上呈减小趋势。

③ 电负性差别大的元素形成的化合物以离子键为主，电负性相同或接近的

非金属元素相互以共价键结合，电负性相等或相近的金属元素以金属键结合。离子键、共价键和金属键是三种最典型的键型，由于键型变异，在化合物中可出现一系列过渡性的化学键，电负性数据是研究键型变异的重要参数。

(5) 元素的金属性与非金属性 从化学的观点来看，元素的金属性和非金属性的强弱，可由元素原子得失电子的难易程度来加以衡量。原子越容易失去电子，则表示金属性越强；原子越易于结合电子，则表示其非金属性越强。而原子得失电子的能力与原子的电子层结构(特别是最外层电子的数目)、原子半径的大小以及有效核电荷的多少等因素有关。原子的最外层电子数越少，越容易失去电子；原子半径越大，有效核电荷越少，原子核吸引电子的能力越弱，也越容易失去电子。反之，如果原子最外层电子数越多，半径越小，有效核电荷越多，则原子得到电子的倾向就越大。

在短周期中，同一周期从左到右，由于有效核电荷逐渐增多，原子半径逐渐减小，最外层电子数逐渐增加，因此原子的金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强。以第三周期为例，从左到右，从活泼金属钠到活泼非金属氯，递变情况十分明显。

在长周期中总的情况和短周期一致。但长周期从第三个元素开始出现了副族元素，这时增加的电子出现在次外层，所以在长周期的前半部分各元素的原子中，最外层的电子数不多于 2 个，因此表现出以金属性为主的特性(副族元素一般都是如此，故副族元素都是金属)。由于这一部分原子半径的变化也比较小，因此金属性减弱的也很慢。以第四周期为例，钛、钒、铬、铁、钴和镍原子半径变化不大，性质相近，都是金属。只有在长周期后半部的各元素原子中，金属性的递变规律又复明显。同一主族元素从上到下，金属性逐渐增强，非金属性逐渐减弱。

应该指出，原子越难失去电子，不一定越易与电子结合。例如，稀有气体原子由于具有稳定的电子层结构，既难失去电子又不易与电子结合。

(6) 氧化数与原子结构 元素呈现的氧化数与其原子的外层电子构型有密切关系。元素参加化学反应时，原子常失去或获得电子以使其最外电子层构型达到 2、8 或 18 个电子的稳定构型。在化学反应中，参与化学键形成的电子称为价电子。元素的氧化数与价电子的数目有关，而价电子的数目则决定于原子的外层电子构型。

显然元素的最高正氧化数等于价电子的总数。对于价电子总数与外层电子构型的关系，我们按主族元素和副族元素分别加以讨论。

主族元素次外电子层已经充满，因此最外层电子是价电子。主族元素从ⅠA到ⅦA 各元素的最高正氧化数从+1 逐一升高到+7。也就是说，元素呈现的最高正氧化数等于该元素所属的族数。

副族元素除最外层电子外，未充满的次外层的 d 电子也可以是价电子。现

将各副族元素的价电子构型(就是我们前面提到的外层电子构型)和最高正氧化数列于表6.11。

从表6.11可以看出,ⅢB到ⅦB元素的价电子构型为$(n-1)d^1ns^2$到$(n-1)d^5ns^2$,因此最高正氧化数从+3逐一增至+7,也等于元素所在族数。Ⅷ元素中只有Ru和Os氧化数达到+8。由于ⅠB、ⅡB,$(n-1)$d亚层已填满10个电子,次外层已达18个电子,是稳定结构,所以一般只失去最外层s电子,氧化数为+1、+2,也分别等于它们所在的族数。但ⅠB元素有例外,最高正氧化数可大于1。

表6.11 副族元素的价电子构型和最高正氧化数

副族	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB
价电子构型	$(n-1)d^1ns^2$	$(n-1)d^2ns^2$	$(n-1)d^3ns^2$	$(n-1)d^4ns^2$
最高氧化数	+3	+4	+5	+6
副族	ⅦB	Ⅷ	ⅠB	ⅡB
价电子构型	$(n-1)d^5ns^2$	$(n-1)d^{6-8}ns^2$	$(n-1)d^{10}ns^1$	$(n-1)d^{10}ns^2$
最高氧化数	+7	+8	+1	+2

由于在周期表中,元素的外层电子构型周期性地重复,因此其最高正氧化数的变化也呈现周期性。

元素周期表是概括元素化学知识的一个宝库,而且它的内容随着化学知识的增加而不断丰富。对于某个元素可以从元素周期表中直接获得以下信息:元素的名称、符号、原子序数、相对原子质量、电子层结构、族数和周期数;可以从元素在元素周期表中的位置,来判断它是金属还是非金属,并可估计其电离能、密度、原子半径、原子体积以及氧化数等。

元素周期表是非常有用的,在其指导下,人们可以有计划、有目的地去寻找新的物质,它可以为我们在制备、选用和使用材料时提供非常重要的信息。

仅以合成汽油抗爆震剂为例。美国化学家米德莱,不仅利用周期表研制出制冷剂氟利昂(在绪论中已有介绍),他还借助周期表发明了用四乙基铅作为汽油的添加剂,取得了很好的抗爆震效果。20世纪初,汽车、飞机工业得到了很大发展。但是人们发现,尽管消耗的汽油很多,飞机的飞行距离仍不远,这是燃烧效率不高所致。要想提高燃烧效率,必须提高内燃机的压缩比。然而,汽油和空气混合物压缩到一定体积时,就会发生爆震。这样不但损坏了汽缸,而且也浪费了燃料。因此人们迫切需要找到一种物质,它既能满足内燃机较高的压缩比而又不会引起爆震,以提高汽车内燃机的效率。借助周期表的帮助,米德莱成功地研制出了这一物质。

米德莱和他的同事首先发现,在汽油中添加碘可以提高抗爆震性能。但是

碘太贵了，怎么办？他们打开了元素周期表，顺着碘的“足迹”去寻找。与碘同族的氟、氯和溴太活泼，会损坏汽缸不能采用。他们又找到第六主族，实验表明，含氧的醇类物质可以提高汽油的抗爆性能。但是加入量太多，几乎达到汽油的一半，又行不通。而同族硫的化合物腐蚀性强，也不行。可溶于汽油的硒和碲的化合物当时还没发现。于是他们又把目光转到第五主族，通过实验发现，含氮的苯胺可以提高汽油的抗爆震性能，用同样多的汽油，可以使汽车多跑一半的路程。这个惊人的发现很快被运用到飞机上。加有甲基苯胺添加剂的汽油，成为1920年第一批横渡大西洋的飞机燃料，创造了飞机不着陆长距离飞行的世界纪录。遗憾的是，加入量是汽油的1/10，而且排出的气体气味太难闻。

米德莱和他的同伴继续顽强地工作，实验了上千种物质，还是没有好的结果。

后来他们又回过头来研究硒和碲，发现新合成出的二乙基硒的抗爆震性能比苯胺强五倍，二乙基碲比苯胺强十倍，这样，抗爆震性能好的物质是找到了，但因为它们具有恶臭味而无法应用。

米德莱对实验进行了仔细分析发现，有良好抗爆震性能的物质都是些重元素的化合物。于是立即动手实验第四主族的锡，结果令人满意。有没有更好的呢？那一定是比锡更重的铅了。1921年，他们终于发明了四乙基铅作为汽油的添加剂，抗爆震效果很好，只要在1 L汽油中加入1 g四乙基铅，汽油的抗爆震性能就大大提高。而且制取四乙基铅的原料易得，价格便宜，并且有水果香味。就这样，借助于周期表这张“化学地图”发明了性能良好的抗爆震剂。米德莱曾深有感触地提醒人们：“门捷列夫元素周期表是一张奇妙的合成图”。

当然，由于四乙基铅能造成铅污染，现在已被性能更好的抗爆震剂所取代。

前面我们讨论的原子结构，主要是处于基态的原子结构。当基态原子受到加热或光照时，外层低能级的电子接受光子跃迁到高能级成为激发态。激发态的原子是不稳定的，在很短的时间内，电子又从高能态跃迁回低能态，同时以光的形式放出多余的能量。电子由一个能级跃迁到另一个能级，原子因此而发射或吸收光子形成原子光谱。由于原子中电子能级的高低及分布是每个元素所特有的，因此诸元素都有各自的特征光谱；而谱线的强度又与该元素的原子在化合物中的含量有关，因此可以用原子光谱进行定性和定量分析。下面仅就原子发射光谱和吸收光谱进行简单的介绍。

6.3 原子光谱

由于原子内部电子运动状态发生变化而产生的发射光谱和吸收光谱称原子光谱。不同原子的能级图各不相同，由能级之间跃迁产生的光谱也各不相同。

因此利用原子光谱的不同可以鉴别不同的元素，从光谱线的强度可以知道各元素含量的多少。

6.3.1 原子发射光谱法(AES)

原子发射光谱法是利用试样中原子受外能激发后发射的特征光谱来检测元素的存在和含量的分析方法，一般简称为发射光谱分析。

发射光谱分析包括两个过程：光谱的获得和光谱的分析。为了获得光谱，必须经历下列步骤：

(1) 把被测物转变为气态并使其原子化(或离子化)，再激发使其发射谱线，这一步骤是借助于激发光源来实现的。

(2) 把所发射的具有各种波长的辐射分散为光谱，这一步骤是借助于光谱仪中的分光装置来实现的。

(3) 对分光后得到的不同波长的辐射进行检测。这一步是借助于检测器来实现的。不同元素发射不同波长的谱线，根据光谱中是否存在某一元素的特征谱线可进行物质的定性分析；谱线的强弱与元素的含量有关，根据谱线的强度可进行物质的定量分析。

发射光谱分析早在 19 世纪 60 年代就已提出，在 20 世纪 30 年代得到迅速发展，是一种较古老的仪器分析方法，曾经在发现新元素、推进现代原子理论的建立、各种无机物的分析等方面发挥了重要的作用。近几十年来，由于各种新光源、新元件、新技术的采用，给光谱分析注入了新的活力，使这一古老的分析方法直至目前仍被广泛采用。

发射光谱分析具有灵敏度高、选择性好、精度高和分析速度快等优点。不足之处，一是一般只限于元素分析，主要用于分析金属和少量非金属，对典型的非金属元素，如卤素、氧、硫、氮、磷等，由于外层电子很难激发，不能用发射光谱分析法进行分析；二是对于高含量元素的定量分析误差较大；三是对于超微量元素的定量分析灵敏度不够。

6.3.2 原子吸收光谱法(AAS)

原子吸收光谱法又称为原子吸收分光光度法，简称原子吸收法。它是利用从光源辐射出一束具有待测元素特征谱线的光，当其通过试样蒸气时，被蒸气中待测元素的基态原子所吸收，根据辐射特征谱线的光被减弱的程度(即被吸收的程度)可测定试样中待测元素的含量。试样蒸气中待测元素的基态原子数目越多，则光被吸收得越多，即待测元素的含量就越大。例如，测定试液中铜离子的含量时，先将试液喷射成雾状进入火焰原子化器，含铜盐的雾滴在火焰温度下挥发并生成铜原子蒸气。用铜空心阴极灯作光源，它能辐射出波长为 324.7 nm

的铜的特征谱线光，当它通过一定厚度的铜原子蒸气时，光的强度因部分光被蒸气中基态铜原子吸收而减弱；透过光通过单色器分光后，由检测器测得铜特征谱线光被减弱的程度，即可求得试样中铜的含量。

原子吸收现象早在19世纪就被发现，但长期以来，原子吸收现象仅局限于天体物理学的研究和应用。作为一种分析方法，是1955年由澳大利亚人瓦尔什(Walsh)在其论文"原子吸收光谱在分析化学中的应用"中正式提出的。

近几十年来原子吸收光谱法得到了迅速发展。该分析方法已趋于成熟，被用于制定国家级标准。原子吸收光谱法具有灵敏度高，干扰少或易于消除、准确度高、应用范围广、操作简便快速和易于实现自动化等优点。

与发射光谱法相比较，原子吸收分光光度法具有下列特点：

(1) 原子吸收分析法只能做定量而不能做定性分析。要分析样品中的某一元素就必须使用相应的空心阴极灯，不能进行未知元素的分析，因此往往与发射光谱配合使用。

(2) 发射光谱只适用于微量元素的测定，不适合于常量分析。而原子吸收分析法既可进行常量分析也可进行微量分析。

(3) 原子吸收分析法是根据基态原子对共振辐射的吸收进行测定，因此灵敏度高。若使用无火焰原子化器还可以进一步提高灵敏度，相对灵敏度可达$10^{-8}\sim10^{-12}\,g\cdot mL^{-1}$，绝对灵敏度可达$10^{-10}\sim10^{-13}\,g$。

虽然原子吸收光谱法具有许多优点，但也有其局限性。如测定不同元素时，需要更换不同的空心阴极灯，不利于多种元素的同时测定等。尽管如此，原子吸收光谱法仍是一种有效的分析手段，广泛应用于科研和生产的各个部门。

孤立原子单独存在毕竟很少，物质更多是以分子或固体等聚集态形式存在。那么分子中的原子以及固体等聚集态中的粒子，是靠什么力结合的呢？靠化学键、分子间力及氢键等结合，这将在后面予以介绍。

思考题与习题

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 原子轨道是指原子核外电子出现概率最大的区域。

(2) 因为波函数有一定的物理意义，因此n、l、m三个量子数的取值有一定限制，只有满足一定关系的取值得到的函数才能描述电子的运动状态。

(3) 因为p轨道是8字形的，所以处于该轨道的电子是沿着8字形的轨道运动。

(4) 波函数角度分布图中的正负号代表所带电荷的正负。

(5) 因为第三周期只有8个元素，因此第三电子层最多可容纳8个电子。

(6) 所谓镧系收缩，是指镧系元素的原子半径随着原子序数的递增而逐渐减小的现象。

(7) 由于屏蔽效应和钻穿效应等因素的影响，4s轨道的能级总是低于3d能级。

(8) 对于多电子原子中的电子，其轨道运动状态仍可用$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$来描述，只是其波函

数的具体形式不同，但其波函数的角度部分与氢原子是相同的。

(9) 电子云密度大的地方，电子出现的概率也大。

2. 写出下列各题中缺少的量子数。

(1) $n=?, l=2, m=0, m_s=+1/2$ (2) $n=2, l=?, m=-1, m_s=-1/2$

(3) $n=4, l=3, m=0, m_s=?$ (4) $n=3, l=1, m=?, m_s=+1/2$

3. 假设有下列各套量子数，指出哪几种不能存在。

(1) 3,3,2,1/2 (2) 3,1,−1,1/2 (3) 2,2,2,2

(4) 1,0,0,0 (5) 2,−1,0,−1/2 (6) 2,0,−2,1/2

4. 在下列电子构型中，哪一种属于基态？哪一种属于激发态？哪一种纯属错误构型？

(1) $1s^2 2s^2 2p^7$ (2) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^1$ (3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (4) $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$

5. 下列给出的各元素原子的电子排布式，各自违背了什么原理，并写出改正的电子排布式(假设它们都处于基态)。

(1) 硼 $(1s)^2(2s)^3$

(2) 氮 $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^2(2p_y)^1$

(3) 铍 $(1s)^2(2p)^2$

6. 已知某元素在氪前，当此元素的原子失去 3 个电子后，它的角量子数为 2 的轨道内电子恰巧为半充满，试推断该元素的名称。

7. 试讨论 Se、Sb 和 Te 三元素在下列性质方面的递变规律：

(1) 金属性 (2) 电负性 (3) 原子半径 (4) 第一电离能

8. 设有元素 A、B、C、D、E、G、L 和 M，试按下列所给予的条件，推断出它们的符号及在周期表中的位置(周期、族)，并写出它们的外层电子构型。

(1) A、B、C 为同一周期的金属元素，已知 C 有三个电子层，它们的原子半径在所属周期中为最大，且 A>B>C；

(2) D、E 为非金属元素，与氢化合生成 HD 和 HE，在室温时 D 的单质为液态，E 的单质为固态；

(3) G 是所有元素中电负性最大的元素；

(4) L 单质在常温下是气态，性质很稳定，是除氢以外最轻的气体；

(5) M 为金属元素，它有四个电子层，它的最高正氧化数与氯的最高正氧化数相同。

9. 填充下表：

元素	外层电子构型	原子中未成对电子数	周期	族区	金属或非金属
甲	$3d^1 4s^2$				
乙			三	ⅦA	
丙		3	三		

10. 今有 A、B、C、D 四种原子，已知：

① 它们最外层电子数相应为 2、2、1、7；

② A、B、C、D 四元素处于同一周期，此周期的稀有气体最外层电子构型为 $4s^2 4p^6$；

③ A、C 原子的次外层电子数均为 8，B、D 原子的次外层电子数均为 18。

问:(1) A、B、C、D 四元素所处周期?

(2) A、B、C、D 四元素所处的族?

(3) A、B、C、D 分别是什么元素?

11. 填充题:

(1) 氧的第一电离能稍低于氮,这是因为______________________________。

(2) 副族元素都是金属,这是因为______________________________。

(3) 如果氢原子的一个电子处于 $\psi_{2p_x,1/2}$ 状态,则该电子处于第________电子层,________亚层,________轨道,其波函数角度分布图的图形为________,电子云角度分布图的图形为________,电子云图的图形为________,该电子离核的平均距离用________图来描述,该电子具有的能量为________,自旋状态用________来描述。

第七章 分子结构与晶体结构

分子是保持物质基本化学性质的最小微粒，又是参与化学反应的基本单元之一。分子的性质除取决于分子的化学组成外，还取决于分子的结构。分子的结构通常包括两方面的内容：一是直接相邻的原子间强的作用力（即化学键）；二是分子中的原子在空间的相对排列，即空间构型。

7.1 化 学 键

鲍林在其名著《化学键的本质》中提出了化学键的定义。简单来讲，“化学键是指分子内部原子之间强烈的相互作用力”。

化学变化的实质是原子的重新排列组合，化学变化过程是旧化学键断裂和新化学键形成的过程。化学键概念是化学基本理论的重要组成部分，学习了化学键知识就掌握了化学知识的一把钥匙。以大家熟悉的金刚石、石墨和 C_{60} 为例。它们虽然都是由碳原子组成，但由于几何构型不同（金刚石中的碳原子是按正四面体来排布的，石墨是层状结构，而 C_{60} 是笼型结构），化学键不同（金刚石中的碳原子都是以共价键结合的，石墨同一层中的碳原子是靠共价键结合、而层间是以分子间力结合，C_{60} 分子中的共价键既有定域键、也有离域键），从而带来性质上的巨大差别，因此过去没有人会想到它们具有完全相同的组成。300 多年前，意大利佛罗伦萨科学院的院士们，在研究珍贵的金刚石是由什么材料组成时，曾引发出一起离奇的案件：1649 年初夏的一天，在明媚的阳光下，这些院士聚在花园的一只石桌旁，用放大镜细细地观察放在桌中央的一粒金刚石。突然间，那只灿灿发亮的金刚石顷刻消失了。人们找遍周围的草坪，也不见金刚石的踪影。一位院士说，他似乎看见在石桌中央曾冒起一缕青烟。这就更奇怪了，难道金刚石成了妖怪，化作青烟溜走了？

金刚石不翼而飞的离奇案件被载入佛罗伦萨科学院的大事记中。直到 1776 年（127 年后）才由著名的科学家拉瓦锡（Lavoisier）破解了这一迷案。这一年，拉瓦锡把金刚石放在钟罩内，用凸透镜聚集太阳光照射，金刚石又消失了。拉瓦锡让钟罩里的气体和澄清的石灰水作用，形成白色沉淀，这正和燃烧石墨所得的结果一

样。于是,拉瓦锡得出了结论:构成金刚石和石墨的物质基本是一样的,都是碳。

1797 年,英国化学家特南(Tennan)将一粒金刚石放在充满氧气的密封金钵中灼烧,让金刚石完全燃烧掉,然后测定金钵中的二氧化碳,发现与相同质量的石墨燃烧所获得的二氧化碳质量完全一样。这就是说,金刚石与石墨一样,都是全部由碳原子构成的碳的单质。

1955 年,一组英国科学家在 3 000 ℃和超过 10^9 Pa 的压力下,在世界上首次将石墨转变成金刚石,从而再一次雄辩地向世人证明,金刚石和石墨都是由碳组成的。

上述例子充分说明化学键对物质性能的影响。

人们经过一个世纪的探讨,对化学键本质的认识逐步深化。现在认为最基本的化学键类型有三种:离子键、共价键和金属键。下面分别介绍前两种类型的化学键以及有关键型变异现象,金属键将在化学与材料一章中介绍。

7.2 离子键和离子化合物

氯化钠(NaCl)是最典型的离子化合物。Na 是周期表第一主族的元素,具有很强的金属性,易失去电子。Cl 是周期表第七主族的元素,具有很强的非金属性,易获得电子。当 Na 原子和 Cl 原子接近时,Na 原子失去一个电子生成+1 价离子,而 Cl 原子获得一个电子成为−1 价的离子,两种离子借静电作用力相结合,这种强烈的静电作用力称为离子键,由离子键结合成的化合物称为离子化合物。

正负离子间的静电作用力是很强的,因此室温下离子化合物呈固态,熔点都较高(NaCl 的熔点是 801 ℃,CaF_2 的熔点是 1 360 ℃)。熔融状态的离子化合物可以导电。

离子键的特点是没有方向性和饱和性。这是因为正负离子在空间的各个方向上吸引异号离子的能力相同,只要周围空间许可,正负离子总是尽可能多地吸引各个方向上的异号离子。但是,因为正负离子都有一定的大小,因此限制了邻接异号离子的数目。与每个离子邻接的异号离子数称为该离子的配位数。例如,Cs^+ 的半径比 Na^+ 的大,在 NaCl 晶体中 Na^+ 的配位数是 6,在 CsCl 晶体中 Cs^+ 的配位数是 8,可见配位数主要决定于正负离子的相对大小。另外,NaCl 晶体中每个 Na^+ 离子不仅受到靠它最近的六个 Cl^- 的吸引,而且还受到稍远一些的 Na^+ 的排斥以及更远一些的 Cl^- 的吸引等,这也说明离子键没有饱和性。

在通常条件下,由正负离子通过离子键交替连接构成离子晶体。在 NaCl 晶体中我们无法单独划出一个 NaCl 分子,因此只能把整个晶体看作一个巨大的分子,符号 NaCl 只表示 NaCl 晶体中 Na^+ 和 Cl^- 物质的量的简单整数比,仅是氯化钠的化学式。

离子化合物在现代生活中很重要，表 7.1 列举了某些离子化合物的重要用途。

表 7.1　某些离子化合物*

离子化合物	典型用途
$AgNO_3$	用于镀银和制备其他银的化合物
$Al(OH)_3$	医药上作抗酸剂，用于治疗胃酸过多和十二指肠溃疡
Na_3AsO_3	早期用作除草剂，有毒
$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	硼砂可作外用消毒剂，用于制造玻璃、搪瓷及防水织物的处理
BaO_2	实验室制备过氧化氢，用作铝焊引火剂、漂白剂等
$BaSO_4$	用于消化道的 X 射线检查
CaO	俗称石灰或生石灰，主要用作建筑材料、耐火材料，还广泛用于冶金、制糖、造纸、玻璃、纯碱等工业
KI	含碘食盐中的一种常用的添加剂
$MgSO_4\cdot 7H_2O$	泻药
NaCl	食盐，是制备金属钠、氯气、烧碱、纯碱、漂白粉等的重要化工原料
NaOH	烧碱，重要化工原料，用于制人造纤维、制皂、造纸等
NaF	含氟牙膏的添加剂
NH_4NO_3	用作肥料
$(NH_4)_2SO_4$	用作肥料
$(NH_4)_3PO_4$	用作肥料
Pb_3O_4	铅红，用作钢铁制品油漆涂层的底漆
ZnO	对皮肤有收敛作用，用于各种药用软膏
ZnS	荧光材料

* 引自朱传征、高剑男主编《现代化学基础》，117 页，华东师范大学出版社，1998

离子键理论很好地说明了离子化合物的形成和性质，但不能说明相同原子如何形成单质分子（如 O_2、N_2 等），也不能说明电负性相近的元素原子如何形成化合物分子（如 H_2O、NH_3 等）。

7.3　共价键与共价化合物

为描述像 O_2 和 NH_3 等这类分子的本质和特征，提出了共价键理论。表 7.2 列举了一些重要的共价化合物及其用途。共价键的本质是在近代量子力学

理论建立后才得到阐明的。原子形成分子时，电子的运动状态会发生变化。要描述分子中电子的运动状态，按理应当解分子的薛定谔方程。但由于分子的薛定谔方程全都比较复杂，至今尚无法精确求解，因此只能作一些近似的假设来简化计算过程。不同的假设代表了不同的物理模型。一种观点认为共价键的本质是由于原子相互连接时轨道重叠，原子间通过共用自旋相反的电子对使能量降低而成键；另一种观点是把分子看成一个整体，其中电子不再从属于某一个原子，而在整个分子中运动。前者发展为价键理论，而后者则发展为分子轨道理论。除此之外，在研究配合物时，考虑到过渡金属中心离子和配位体之间相互作用的特殊情况，还发展了配位场理论，这三种理论从不同方面反映了化学键的本质。

表 7.2 某些重要的共价化合物*

化合物	说明
氢气(H_2)	用水煤气法、电解水法及从天然气或裂解石油气制取，用于合成氨和制氯化氢。液氢可作航天燃料，氢作为新能源正受到重视
一氧化碳(CO)	燃烧不完全产生的一种有毒气体，是煤气的主要成分，若与血红蛋白中的铁配合，会使其丧失输氧的功能。可用于制备纯镍： $\underset{\text{不纯}}{Ni+4CO(g)} \longrightarrow \underset{\text{纯}}{Ni(CO)_4} \xrightarrow{\triangle} \underset{\text{纯}}{Ni+4CO(g)}$
二氧化碳(CO_2)	大多数有机化合物的氧化产物之一，植物光合作用就是吸收二氧化碳放出氧气。大量用于制备各种碳酸盐，生产汽水等饮料。干冰(固态二氧化碳)用作制冷剂和灭火剂。大气中 CO_2 浓度增加，导致地面温度升高，极地冰融化，海平面上升等温室效应
甲烷(CH_4)	又称沼气，是重要的化工原料，可用来制备乙炔、甲醛、氢氰酸、氯仿、四氯化碳等
乙醇(C_2H_5OH)	俗名酒精，作酒类饮料的乙醇用糖类(如淀粉、蔗糖)发酵制得，工业乙醇采用乙烯合成法。是一种常用的消毒剂和防腐剂。可用来制备乙醛、三氯乙醛和各种乙酯等
蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)	亦称食糖

续表

化合物	说明
维生素 C	具有防治坏血病的功能，故又称抗坏血酸。有强的还原性和解毒功能，广泛存在于新鲜水果及绿叶蔬菜中
磺胺噻唑	磺胺药之一
尼古丁	烟草中主要的生物碱，高浓度时是一种致命的毒物
3,4-苯并芘	来源于煤、石油、木材的燃烧，沥青的熔浇，汽车废气排放，炉灶、卷烟的烟雾，过热烹调的油雾，有极强的致癌性
乙酰水杨酸(阿司匹林)	具有退热、镇痛、抗风湿等作用

* 参考朱传征、高剑男主编《现代化学基础》，122～123 页，华东师范大学出版社，1998。部分化合物进行了改动

7.3.1 价键理论

价键理论简称 VB 理论，又称电子配对法，是海特勒(Heitler)和伦敦(London)运用量子力学原理处理 H_2 分子结果的推广，鲍林对"现代化学键理论"的建立也做出了突出贡献。

1927 年德国化学家海特勒和伦敦近似求解 H_2 的薛定谔方程，成功地得到了 H_2 的波函数 ψ_S 和 ψ_A、相应的能量 E_S 和 E_A，以及能量与核间距 R 的关系(见图 7.1)。

电子自旋相反的氢原子 A 和 B 相互靠近时，两个原子轨道相互重叠，形成分子波函数 ψ_S，处于 ψ_S 中的电子配对成键。这时电子既受 A 核的吸引又受 B 核的吸引，因此形成 H_2 以后系统能量降低，在核间距为 R_0 时系统能量最低。两核继续靠近时，因核间库仑斥力增大使系统能量升高。如将两个氢原子在无穷远处的能量定为零，则 $R=R_0$ 时的能量 E_S 为一负值，说明处于 ψ_S 状态的氢分子是稳定存在的。这种状态称为基态，亦称吸引态。

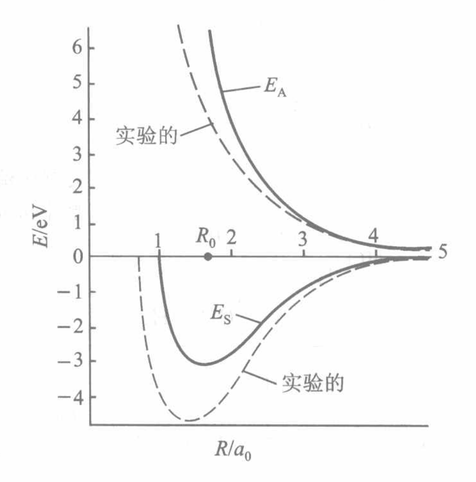


图 7.1　H_2 分子形成过程中能量随核间距 R 变化示意图

电子自旋平行的两个氢原子相互靠近时，因相互排斥作用，使系统能量高于两个单独存在的氢原子能量之和。它们越是靠近能量越升高，这样就不能形成稳定的 H_2 分子，只能以两个游离的氢原子存在。这种不稳定的状态 ψ_A 称为 H_2 分子的排斥态。海特勒和伦敦运用量子力学处理 H_2 分子的结果表明，两个氢原子之所以能形成稳定的氢分子，是因为两个原子轨道互相重叠，使两核间电子的密度增大，犹如形成一个电子桥把两个氢原子核牢牢地结合在一起。量子力学原理阐明了共价键的本质，这是一个极大的成就。把计算 H_2 所取得的成就推广到多原子分子，便形成了价键理论。

1. 价键理论的基本要点

(1) 含有自旋方向相反未成对电子的原子相互接近时可形成稳定的化学键。

如当两个氢原子互相接近时，它们各有一个未成对的电子，若未成对电子自旋相反时即可配对成键，形成 H_2(H—H)分子。氮原子有三个未成对电子，因此可以同另一个氮原子的三个未成对电子配对形成 N_2(N≡N)分子。

(2) 在形成共价键时，一个电子和另一个电子配对后，就不再和第三个电子配对。

上述两条决定了共价键的饱和性。

(3) 原子在形成分子时，原子轨道重叠得越多，则形成的化学键越稳定。而原子中 p、d、f 等轨道在空间有一定取向，因此原子轨道重叠时，在核间距一定的情况下，总是沿着重叠最多的方向进行，因此共价键有方向性。

以 HCl 分子的成键过程为例：

氢原子只有一个 1s 电子，其原子轨道角度分布图是球形对称的。而氯是

17 号元素，电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$，3p 轨道有一个未成对电子（假设处于 $3p_x$ 轨道），则成键应是氢原子的 1s 电子与氯原子的 $3p_x$ 电子，其原子轨道的重叠方式有如图 7.2 所示的几种方式。

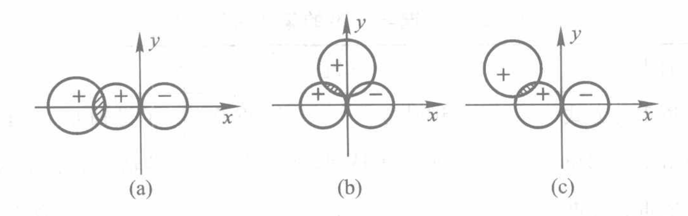


图 7.2 s 和 p 轨道的三种重叠方式

在两核距离一定的情况下，则有：

① 当 H 沿 x 轴向 Cl 接近时，原子轨道可达最大重叠，生成稳定的分子[见图 7.2(a)]。

② 当 H 沿 y 轴向 Cl 接近时，原子轨道重叠最少，因此不能成键[见图 7.2(b)]。

③ 当 H 沿着其他方向与 Cl 接近时，也达不到像沿 x 方向接近重叠那么多[见图 7.2(c)]，因此结合不稳定，H 将移向 x 方向。

由上述讨论可知，共价键具有方向性和饱和性。因为共价键的形成是原子轨道相互重叠的结果，所以根据轨道重叠方向、方式及重叠部分的对称性可划分为不同类型，最常见的是 σ 键和 π 键。

2. 共价键的类型

(1) σ 键　如果两个原子轨道沿键轴（成键原子核连线）方向“头碰头”进行重叠，轨道重叠部分沿键轴呈圆柱形对称（沿键轴方向旋转任何角度，轨道的形状、大小、符号都不变的对称叫圆柱形对称），这种共价键称为 σ 键，如 7.3(a)图所示。

(2) π 键　如果两原子轨道按“肩并肩”的方式发生重叠，轨道重叠部分对等地分布在包括键轴在内的平面（又称镜面）上下两侧，呈镜面反对称（通过镜面原子轨道的形状、大小相同，符号相反，这种对称性叫镜面反对称）。这种共价键称为 π 键。如图 7.3(b)所示。由两个 d 轨道重叠，还可以得到 δ 键，这里不再介绍。

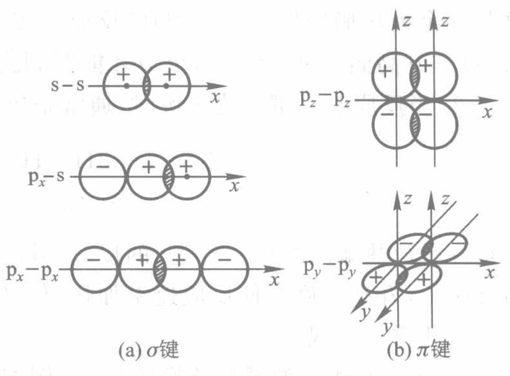


图 7.3 σ 键与 π 键（重叠方式）示意图

共价单键一般是σ键。在共价双键和三键中，除了σ键外，还有π键。一般单键是一个σ键；双键是一个σ键、一个π键；三键是一个σ键、两个π键。表7.3给出了σ键和π键的一些特性。

表7.3 σ键与π键的某些特征比较

键的类型	σ键	π键
原子轨道重叠方式	沿键轴方向“头碰头”重叠	沿键轴方向“肩并肩”重叠
原子轨道重叠部位	两原子核间，键轴处	键轴的上下方，键轴处是零
原子轨道重叠程度	大	较小
键的强度	较大	较小
化学活泼性	稳定	较活泼

从表7.3可以看出，与σ键比较，π键化学反应性活泼。当条件合适时，可打开双键发生加成反应。打开双键实际上只是打开π键，保留σ键。

在化学反应的过程中，化学键的个数不变，但键能在改变。例如当C═C双键改组成为两个C—C单键时，键能总是增加，即：$2E_{C-C} > E_{C=C}$。了解化学反应过程中有无σ键变为π键或π键变为σ键，常常可以预见化学反应的一些性质。

(3) 键型转换和反应性质　分三种情况来讨论：

① 当反应有σ键变为π键时，通常是吸热反应。例如，烷烃裂解反应有部分σ键变为π键，ΔH为正值。

$$H_3C{-}CH_3 \longrightarrow H_2C{=}CH_2 + H{-}H$$

(7σ)　　　　(6σ+1π)

这是一个吸热熵增加(+、+型)的反应。按照吉布斯方程$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$来分析，只有升高温度使$\Delta G<0$，反应才能顺利进行。

② 当反应有π键变为σ键时，通常是放热反应。例如合成氨反应

$$N{\equiv}N + 3H{-}H \longrightarrow 2NH_3$$

(4σ+2π)　　(6σ)

这是一个放热熵减少(−、−型)的反应，升高温度会使平衡常数下降。在合成氨的反应中，升高温度会使反应速率加快，但转化率会降低，就是这种微观因素决定宏观性质的表现。

③ 无σ键和π键键型转换的反应，例如酯化反应、酯的水解反应和醇解反应等。一般反应热都很小，经常是利用增加反应物的浓度和取走产物等方法促

进反应正向进行。

由上述讨论可见，物质的各种宏观性质都有其内部的结构根源。

共价键的性质，可以通过表征键的性质的某些物理量来描述。如键长、键角、键级以及键能等，统称为键参数。

3. 键参数

(1) 键能　在 298 K 和 100 kPa 条件下，将 1 mol 气态共价分子 AB 拆开成 A 和 B 气态原子所需的能量称为键能（这里所说的是共价键的键能，表征离子键强度的叫晶格能，而表征金属键的强度的叫内聚能）。

不同的原子形成不同的化学键，结合力不同，键能就不同。表 7.4 列举了一些常见共价键的键能数据，数值都比较大。键能数据不是直接测定的实验值，而是根据大量实验数据综合得到的一种近似平均值。例如，H_2O 中有两个 O—H 键，要断开第一个 O—H 键所需能量为 502 $kJ\cdot mol^{-1}$，而断开第二个 O—H 键只需 426 $kJ\cdot mol^{-1}$。表中所列 O—H 键的键能为 465 $kJ\cdot mol^{-1}$，这是测定一系列化合物中的 O—H 键键能取其平均值得到的。一般来说，键能越大表明键越牢固，由该键构成的分子也就越稳定。

表 7.4　常见共价键键能(298 K, 100 kPa, 单位: $kJ\cdot mol^{-1}$)

$\frac{键能}{kJ\cdot mol^{-1}}$		H	F	Cl	Br	I	O	S	N	P	C	Si
单键	H	436										
	F	565	155									
	Cl	431	252	243								
	Br	368	239	218	193							
	I	297	—	209	180	151						
	O	465	184	205	—	201	138					
	S	364	340	272	214	—	—	264				
	N	389	272	201	243	201	201	247	159			
	P	318	490	318	272	214	352	230	300	214		
	C	415	486	327	276	239	343	289	293	264	331	
	Si	320	540	360	289	214	368	226	—	214	281	197
双键	$C=C$	620	$C=N$	615	$C=O$	798	$C=S$	578	$O=O$	498	$N=N$	419
	$S=O$	420	$S=S$	423								
三键	$C\equiv C$	812	$N\equiv N$	945	$C\equiv N$	879	$C\equiv O$	1072				

化学反应过程中,反应物分子中的化学键断裂,同时形成产物分子的化学键。化学变化的热效应主要是来源于化学键改组时键能的变化。例如 CH_4 燃烧反应

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

可用结构简式表明上述化学反应化学键改组情况,并参考表 7.4 注明各物质的键能:

CH_4(C 与 4 个 H 相连)	+	2O═O	⟶	O═C═O	+	2H—O—H
断开 4 mol C—H 键需吸收 4×415 =1 660(kJ)		断开 2 mol O═O 键需吸收 2×498 =996(kJ)		形成 2 mol C═O 键放出 2×798= 1 596(kJ)		形成 4 mol O—H 键放出 4×465= 1 860(kJ)

计算结果表明,当 1 mol CH_4 完全燃烧时,反应物断键共需吸收(1 660+996)2 656 $kJ \cdot mol^{-1}$ 的能量,而生成物成键共放出能量为(1 596+1 860)3 456 $kJ \cdot mol^{-1}$。即随着 1 mol CH_4 气体的完全燃烧,从键能估算,肯定是一个放热反应,反应热近似值为 (3 456−2 656)800 $kJ \cdot mol^{-1}$(键能本身就是近似平均值)。实验直接测定 1 mol CH_4 完全燃烧可以放出 818 $kJ \cdot mol^{-1}$,两者很相近。同理可知,辛烷(C_8H_{18},汽油的主要成分)、氢气等在燃烧时释放热量都很高(读者可以自己计算),因此都是很好的能源材料。

(2) 键长　分子中成键的两原子核间的平衡距离称为键长,常用单位为 pm。例如氢分子中两个氢原子的核间平衡距离为 76 pm,所以 H—H 键的键长为76 pm。键长与键的强度有关。表 7.5 给出了一些化学键的键长数据。

表 7.5　一些化学键的键长

共价键	H—H	H—F	H—Cl	H—Br	H—I	F—F	Cl—Cl	Br—Br	I—I	C—C	C═C	C≡C
键长/pm	76	91.8	127.4	140.8	160.8	141.4	198.8	228.4	266.6	154	134	120

从表 7.5 中的数据可以看出,同是单键的 H—F 、H—Cl 、H—Br 、H—I 的键长依次增加,表明核间距依次增大,键的强度依次减弱。因此从 HF 到 HI 分子的热稳定性也逐渐减小。

键长和键能虽然可以判断化学键的强弱,但要了解反应分子的几何形状,还需要键角这个键参数。

(3) 键角　分子中相邻两键的夹角称为键角。由于分子中的原子在空间的分布情况不同,就有不同的几何构型,也就有不同键角。表 7.6 给出了一些分子的键长、键角和几何形状。

表 7.6 一些分子的键长、键角和几何形状

分子式	键长/pm(实验值)	键角/°(实验值)	分子构型
H_2S	134	93.3	V形
CO_2	116.2	180	O═C═O 直线形
CH_4	109	109.5	正四面体
NH_3	101	107	三角锥形

由表中数据可以看出，知道一个分子的键长和键角，就可以确定分子的几何形状。

价键理论虽然解释了许多实验事实，但该理论也有局限性。如解释在天然气中占 97％的甲烷(CH_4)的分子空间结构时就遇到困难。甲烷是正四面体结构，四个 C—H 键的键长均为 109.1 pm，键角均为 109°28′。如果按价键理论，碳原子具有两个未成对电子，只能与两个氢原子形成 CH_2 分子，且键角应是 90°，这与实验事实是不符合的。在 BCl_3、$HgCl_2$ 分子中也有类似情况。

为了解释这些事实，1931 年美国化学家鲍林和斯莱特(Slater)提出了杂化轨道理论。后来，经过不断完善，发展成为化学键理论的重要组成部分。

7.3.2 杂化轨道理论

在形成分子的过程中，同一原子中能量相近的几个不同类型的原子轨道经过混杂平均化，组合出同等数目的新的原子轨道，这种混杂平均化过程称为原子轨道的“杂化”，所得新的原子轨道称为杂化轨道。

以 CH_4 分子为例，该分子中碳原子的四个杂化轨道的形成过程如图 7.4 所示。

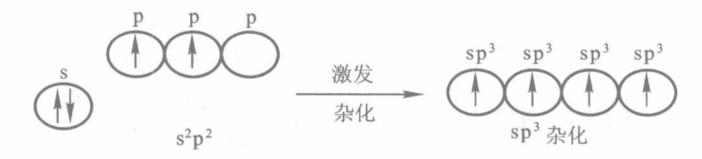


图 7.4 CH_4 分子中碳原子的 sp^3 杂化轨道形成示意图

在形成分子的过程中，一个 2s 电子激发到 2p 轨道上，且 1 个 2s 轨道与 3

个 2p 轨道重新组合(杂化)形成 4 个能量、形状均相同的 sp^3 杂化轨道,每一个 sp^3 杂化轨道中都含有 1/4 的 s 和 3/4 的 p 轨道成分,称这种杂化为 sp^3 等性杂化。sp^3 杂化轨道的形状和 4 个 sp^3 杂化轨道的空间取向,见图 7.5(a)和(b)。由图 7.5 可知,杂化轨道不仅形状与原来原子轨道不同,轨道的空间取向也发生了变化,四个 sp^3 杂化轨道指向正四面体的四个顶点,而与碳原子成键的 4 个氢原子的 1s 轨道在正四面体的四个顶点位置,与四个 sp^3 杂化轨道"头碰头"重叠,因此 CH_4 分子具有正四面体构型。不仅如此,杂化还可以提高原子轨道的成键能力(成键时是用杂化轨道的"大头"部分进行重叠,重叠多键能就大)。

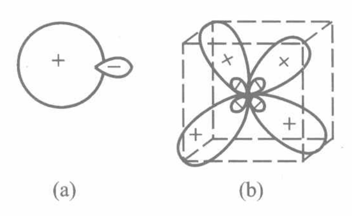


图 7.5 sp^3 杂化轨道

特别要指出的是,不是任何原子轨道都可以互相杂化,只有同一原子中能量相近的原子轨道在分子形成过程中才能有效地进行杂化。

常见的杂化类型有 sp 型、dsp 型和 spd 型。sp 型又可分为 sp、sp^2 和 sp^3 杂化;dsp 型可分为 dsp^2、dsp^3 和 d^2sp^3 杂化,是由$(n-1)$d、ns、np 轨道组成,副族元素常用未充满的$(n-1)$d 轨道参与这种杂化;spd 型可分为 sp^3d 和 sp^3d^2 杂化,是由 ns、np 和 nd 原子轨道组成,主族元素常用其空的能量稍高的最外层 d 轨道参与这种杂化。表 7.7 给出了一些常见的杂化轨道的类型及某些性质。

表 7.7 一些等性杂化轨道的性质

杂化轨道	杂化轨道组成	成键能力	夹角	杂化轨道空间取向	分子几何构型	实例
sp	1 个 s+1 个 p	1.93	180°	直线两边	直线	CO_2、$BeCl_2$、$HgCl_2$
sp^2	1 个 s+2 个 p	1.99	120°	正三角形顶点	正三角形	BF_3、NO_3^-、$AlCl_3$
sp^3	1 个 s+3 个 p	2.00	109°28′	正四面体顶点	正四面体	CH_4、$SiCl_4$、NH_4^+
d^2sp^3	2 个 d+1 个 s+ 3 个 p	2.92	90°,180°	正八面体顶点	正八面体	$[Fe(CN)_6]^{3-}$、$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
sp^3d^2	1 个 s+3 个 p+ 2 个 d	2.92	90°,180°	正八面体顶点	正八面体	SF_6、SiF_6^{2-}
sp^3d	1 个 s+3 个 p+ 1 个 d	2.79	90°,120°,180°	双三角锥顶点	双三角锥	PCl_5

1. sp 杂化

以 $HgCl_2$ 为例。汞原子的外层电子构型为 $6s^2$，在形成分子的过程中，6s 的一个电子被激发到 6p 空轨道上，而且一个 6s 轨道和一个 6p 轨道进行组合，构成两个等价的互成 180°的 sp 杂化轨道，每一个 sp 杂化轨道中含有 1/2 个 s 轨道和 1/2 的 p 轨道成分(也是等性杂化)。sp 杂化轨道的形状与 sp^3 杂化轨道类似，也是一头大一头小。汞原子的两个 sp 杂化轨道，分别与两个氯原子的 $3p_x$ 轨道重叠(假设三个原子核连线方向是 x 方向)，形成两个 σ 键，因此 $HgCl_2$ 分子具有直线形的空间结构，见图 7.6。

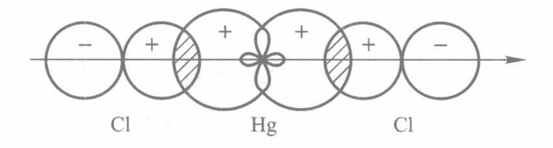
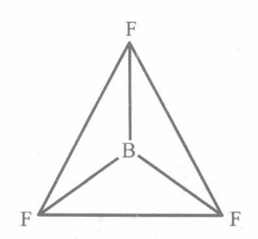


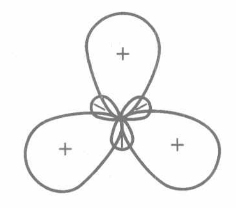
图 7.6 $HgCl_2$ 分子直线型构型示意图

2. sp^2 杂化

以 BF_3 分子为例。中心原子硼的外层电子构型为 $2s^22p^1$，在形成 BF_3 分子的过程中，B 原子的 1 个 2s 电子被激发到 1 个空的 2p 轨道上，且 1 个 2s 轨道和 2 个 2p 轨道杂化，形成 3 个 sp^2 杂化轨道，每个杂化轨道中含有 1/3 的 s 轨道和 2/3 的 p 轨道的成分。这 3 个杂化轨道互成 120°的夹角并分别与 F 原子的 2p 轨道重叠，形成 σ 键，构成平面三角形分子，见图 7.7。



(a) 平面三角形结构的BF_3分子



(b) sp^2杂化轨道的形状与空间取向

图 7.7 BF_3 分子结构示意图

又如乙烯分子。乙烯分子中的 2 个碳原子皆以 sp^2 杂化形成 3 个 sp^2 杂化轨道，2 个碳原子各出 1 个 sp^2 杂化轨道“头碰头”重叠形成 1 个 σ 键；而每一个碳原子余下的 2 个 sp^2 杂化轨道分别与两个氢原子的 1s 轨道重叠形成 σ 键；每个碳原子还各剩的一个未参与杂化的 2p 轨道，它们垂直于碳氢原子所在的平面，并彼此“肩并肩”重叠形成 π 键，见图 7.8。

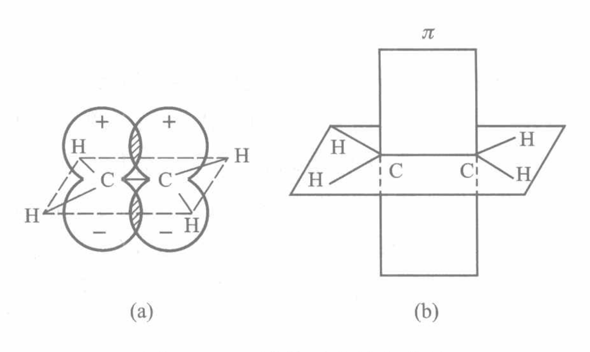


图 7.8 乙烯分子中的化学键

3. sp^3 杂化

前面介绍的 CH_4 分子中的碳原子就是以 sp^3 杂化轨道与氢原子的 1s 轨道重叠成键的，属于等性杂化。而 NH_3 和 H_2O 分子中的 N、O 原子则采用不等性 sp^3 杂化，并分别以 3 个和 2 个 sp^3 杂化轨道与 3 个和 2 个氢原子的 1s 轨道形成 σ 键，同时分别有 1 个和 2 个 sp^3 杂化轨道被孤对电子所占据。所谓不等性杂化，是指不参与成键、被孤对电子所占据的杂化轨道含有较多的 s 轨道成分，其他杂化轨道则含有较多 p 轨道成分（而不是每个杂化轨道都含有完全相同的 s、p 轨道成分）。

由于孤电子对只受氧或氮原子核的吸引（即 1 个核的吸引），因此更靠近氧或氮原子核，对成键电子有较大的排斥作用，致使 NH_3 分子中的 N—H 键角和 H_2O 分子中的 O—H 键角受到了“压缩”，故 CH_4、NH_3 和 H_2O 分子中相应的键角为

$$\angle HCH\ 109°28' \quad \angle HNH\ 107° \quad \angle HOH\ 104°40'$$

依次变小。图 7.9 为 NH_3 和 H_2O 分子中的成键示意图。有关有 d 轨道参与的杂化，可参见表 7.7。sp^3d^2 和 d^2sp^3 杂化，在配合物一节还将介绍。

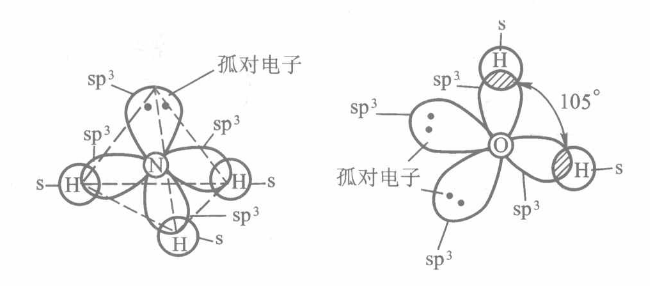


图 7.9 NH_3 和 H_2O 分子中的成键示意图

杂化特别是不等性杂化，在多原子分子中是较为普遍的。与未杂化的情况相比，杂化会对分子的性质产生一定影响。首先在分子的几何构型方面，由于杂化轨道的成键通常在分子中形成 σ 键骨架，因此分子的几何构型基本上是由杂

化类型所决定的。此外，杂化对键长、键能、电负性以及键的极性等都有影响。用杂化轨道还可以解释钙钛矿型晶体具有压电效应的原因等。

从上面的讨论可知，杂化轨道理论既可以较好地解释一些多原子分子的某些性质，又可以说明一些多原子分子为什么具有那样的几何构型。但是，用杂化轨道理论去预测分子的几何构型却比较困难。而分子的几何构型与物质的物理性质、化学性质乃至生物性质都有密切关系。现在，测定分子几何构型的实验技术已有很大发展，同时在理论上通过量子化学计算，也可以得出有关分子构型的一些数据。以下介绍的价层电子对互斥理论(VSEPR)，不用复杂的计算，只要知道分子中中心原子的价层电子对数，就可以推测一些分子的几何构型。对于简单的多原子分子或离子来说，用这种理论推测所得的分子空间构型与实验事实相符。

7.3.3 价层电子对互斥理论(VSEPR)

价键理论可以解释原子采用什么样的轨道去形成共价键，但不易预测分子的空间构型。而1940年由西奇维克(Sidgwick)和鲍威尔(Powell)提出，后经吉莱斯皮(Gillespie)和尼霍姆(Nyholm)发展起来的价层电子对互斥理论，可以相当成功且简便地判断许多共价型分子的几何构型。

1. 价层电子对互斥理论的基本要点

价层电子对互斥理论认为，在一个多原子共价分子中，中心原子周围配置的原子或原子团(一般称之为配位体，简称配体)的相对位置，主要决定于在中心原子的价电子层中电子对的互相排斥，它们(在保持与核一定距离的情况下)趋向于尽可能地远离，使斥力最小，分子最稳定。

根据这一基本论点得到的静电排斥作用最小的电子对的各种排布方式如表7.8所示。

表 7.8 价层电子对的排布方式

价层电子对数	结构形式	电子对的几何排布
2	直线形	:—A—:
3	平面三角形	
4	四面体	

续表

价层电子对数	结构形式	电子对的几何排布
5	三角双锥	
6	八面体	

由价层电子对互斥理论基本要点可知，用这一理论判断分子几何形状的关键是确定中心原子的价层电子对数。

2. 价层电子对数的确定

分几种情况讨论：

(1) 分子中只有 σ 单键　此时中心原子的价层电子对数（即组成 σ 键的电子对数）等于与中心原子成键的配体数。

例如，在 CH_4 分子中，中心原子 C 的价电子数是 4，每一个 H 原子提供一个电子，组成 4 对公用电子对，形成 4 个 σ 单键，C 原子的价层电子对数为 4，等于与它成键的 H 原子数，根据表 7.8，CH_4 应具有四面体构型。

(2) 分子中存在双键和三键　此时把重键当作单键（即当作一对成键电子）看待。这是因为，同一双键（或三键）中的 σ 键与 π 键连接相同的两个原子，双键（或三键）中的四个（或六个）电子都被局限在原子的价电子层中的相同区域内，从决定分子几何形状的意义来说，它们同单键中的两个电子是基本相同的。因此，在应用价层电子对互斥理论判断分子几何形状时，可不必考虑 π 键的电子对，仍按与中心原子成键的配体数来计算。

例如，在 CO_2 分子中，C 和 O 间存在双键，其价层电子对数仍按与 C 成键的氧原子数计算，因此 C 原子的价层电子对数是 2，根据表 7.8，CO_2 分子应是直线型的。

(3) 分子中存在孤对电子　当分子中不仅存在 σ 键（或 π 键），而且还存在孤对电子时，价层电子对数等于与中心原子成键的配体数加孤电子对数，而组成 σ 键（或 π 键）的电子对数仍按上述办法处理。孤电子对数可通过下式计算：

$$\text{孤电子对数} = \frac{\text{中心原子价电子数} - \text{配位原子的价数总和}}{2}$$

例如，在 SO_2 分子中与中心原子成键的原子数是 2，故其形成 σ 键的电子对

数是 2；而 S 原子的价电子数是 6，配位原子 O 的价数之和是 4，因此 S 原子价层中孤电子对数(6－4)/2＝1。所以，在 SO_2 分子中，中心原子 S 的价层电子对数应是 3(2 对 σ 电子，1 对孤对电子)，构型为 O═S—O（角形结构式），是角形。

由上面讨论可知，我们所说的价层电子对数是指形成 σ 键的电子对数加上孤电子对数。

(4) 复杂的正、负离子　此时，其中心原子价层电子对数目的计算可按以下方法处理：

σ 键的电子对数计算方法仍同前，而在计算中心原子价层的孤电子对时，还要减去正离子或加上负离子所带电荷数。

例如，在 NO_3^- 离子中，N 原子的价电子数是 5，配位原子的价数之和为 6，这是－1 价的离子。按上述规定，其价层上的孤电子对数＝(5－6＋1)/2＝0，即没有孤电子对，只有三对 σ 键的电子对数。根据表 7.8，NO_3^- 应具有正三角形结构。

在个别情况下，如果按上述方法计算出的孤电子对数出现小数时，则在原整数位上进 1，按整数计算。例如在 NO_2 分子中，N 原子的价电子数是 5，配位原子的价数之和为 4，则 N 原子的价层孤电子对数＝(5－4)/2＝0.5，则按 1 对计算。

当确定中心原子的价层电子对数以后，根据价层电子对互斥理论的基本要点，就可以判断分子的几何形状了。

3. 分子几何形状的确定

看一些实例：

(1) $BeCl_2$ 分子　因中心原子 Be 有两个配位原子，故形成 σ 键的电子对数等于 2，而孤电子对数＝(2－2)/2＝0，所以 Be 原子的价层电子对数等于 2。根据表 7.8 可知，$BeCl_2$ 分子应是直线形分子 Cl—Be—Cl，和用杂化轨道理论处理的结果相同。

(2) H_2O 分子　中心原子 O 的配位原子数是 2，形成 σ 键的电子对数等于 2，孤电子对数＝(6－2)/2＝2，所以 O 原子的价层电子对数＝2＋2＝4。根据表 7.8，O 原子价层 4 对电子的排布方式应是四面体结构。其中有两个顶点被两个氢原子占据，另两个顶点被两个孤电子对所占据，因此 H_2O 分子是 V 形结构。

由于成键电子对受两个成键原子核的吸引，比较集中在键轴的位置；而孤电子对只受中心原子核的吸引，所以更靠近中心原子核，对周围的键有排斥作用。因此 H_2O 分子 H—O—H 中的键角不是 109°28′，而是 104°45′。

(3) NH_4^+ 离子　N 原子的配位原子数是 4，即形成 σ 键的电子对数等于 4；N 原子的孤电子对数＝(5－4－1)/2＝0，即没有孤电子对。所以中心原子 N 的价层电子对数等于 4，应是正四面体构型。

(4) ClF_3 分子　中心原子 Cl 的配位原子数是 3，即形成 σ 键的电子对数等

于 3；Cl 原子的孤电子对数＝(7－3)/2＝2，所以 Cl 原子的价层电子对数＝3＋2＝5。根据表 7.8，这五对电子应排成三角双锥的形状。但此时配位原子和孤对电子可以有几种排布方式，如图 7.10 所示。因此要选择斥力最小的一种，它应是最稳定的结构。那么哪一种结构斥力最小呢？

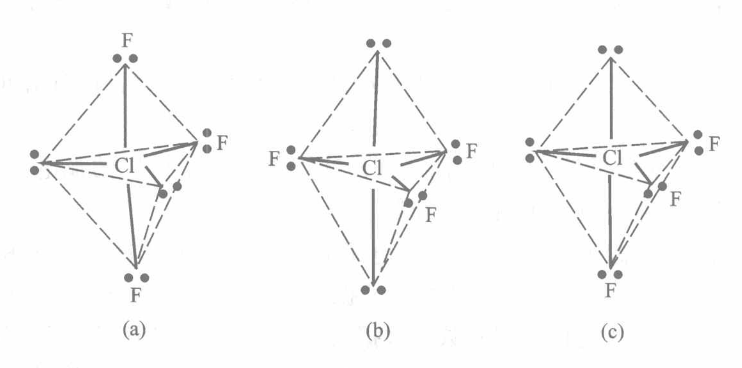


图 7.10 ClF_3 分子的三种可能结构

因为价层电子对越靠近中心原子，相互间的斥力越大。而孤电子对离核最近，因此孤电子对间的斥力最大，孤电子对与成键电子对间斥力次之，成键电子对间斥力最小。即价层电子对间斥力大小的顺序是：

孤电子对与孤电子对＞孤电子对与成键电子对＞成键电子对与成键电子对

不仅如此，价层电子对间斥力大小还与电子对间夹角大小有关。夹角越小，斥力越大。因此在分子中，首先是孤电子对间的最小夹角的数目应尽可能少，其次是孤电子对与成键电子对间的最小夹角数目应尽可能少，最后是成键电子对间的最小夹角数目应尽可能少，这样才能使斥力最小，分子最稳定。

仍以 ClF_3 分子为例，在图 7.10(a)、(b)、(c)三种结构中，最小夹角是 90°，所以只考虑 90°角的排斥作用。

由表 7.9 可知，(a)、(b)两种结构没有夹角 90°的孤电子对－孤电子对排斥作用，应比(c)稳定；而在(a)和(b)中，(a)的夹角 90°的孤电子对－成键电子对数最少，因此在这三种结构中(a)是最稳定的结构，这一分子应是 T 形分子。

表 7.9 三种结构中不同电子对间夹角数

结构类型	(a)	(b)	(c)
90°孤电子对－孤电子对数	0	0	1
90°孤电子对－成键电子对数	4	6	3
90°成键电子对－成键电子对数	2	0	2

从上述讨论可知，要确定分子的空间构型，只知道中心原子的价层电子对数

还是不够的，还应该了解成键电子对与孤电子对在空间的排布方式。表 7.10 给出了各种分子类型空间构型。

表 7.10 各种分子类型的空间构型*

A 的价层电子对数	化学式	示例	实际分子形状	价电子对排布方式
2	AX_2	CO_2（直线形）		直线形
3	AX_3	BF_3（平面正三角形）		平面正三角形
	AX_2（或写作 AX_2E）	SO_2（V 形或角形）		平面三角形
4	AX_4	CH_4（正四面体）		正四面体
	AX_3（或 AX_3E）	NH_3（三角锥）		四面体
	AX_2（或 AX_2E_2）	H_2O（V 形）		四面体
5	AX_5	PCl_5（三角双锥）		三角双锥

续表

A的价层电子对数	化学式	示例	实际分子形状	价电子对排布方式
5	AX_4（或 AX_4E）	$TeCl_4$（变形四面体）		三角双锥
	AX_3（或 AX_3E_2）	ClF_3（T形）		三角双锥
	AX_2（或 AX_2E_3）	XeF_2（直线形）		三角双锥
6	AX_6	SF_6（正八面体）		正八面体
	AX_5（或 AX_5E）	IF_5（四方锥）		八面体
	AX_4（或 AX_4E_2）	XeF_4（平面正方形）		八面体

注：E表示孤电子对；图中斜线部分代表孤电子对占据的杂化轨道

* 参考傅献彩主编,《大学化学》(下册),566～567页,高等教育出版社,1999。对图形进行了少许改动,添加适当说明

价层电子对互斥理论能简明、直观地解释许多原子小分子的几何构型，尤其是在对一系列稀有气体元素化合物构型的预言上，大部分被实验证实是正确的。但这一理论也有许多局限性。例如，如果中心原子的体积较大，成键电子对与成键电子对之间的斥力较小，对键角影响会较大。例如，CaF_2、SrF_2、BaI_2 等原子半径很大的碱土金属原子的卤化物，其分子的几何构型不是按价层电子对互斥理论判断的直线形，而是 V 形。这一理论也不能说明原子结合时的成键原理以及键的强度等。因此，在讨论这些分子结构时，往往先用价层电子对互斥理论确定分子的几何构型，而后再用杂化轨道理论等说明成键原理。

掌握了分子结构的判断方法，就可以对分子按对称性进行分类。知道分子的对称性，对了解分子的性质非常重要。而分子的对称性是按群来分类的。因此，下面我们就对此作一简单介绍。

*7.3.4 分子的对称性与群

1. 群论简介

群论是代数学的一个分支，对它的研究已有一百多年的历史。群的概念不仅是数学及其很多分支中最基本的概念，在物理学和化学中也已成为一种不可缺少的重要数学工具。在物理学和化学中，群论的应用是与对称性密切联系起来的。这种应用主要有两个方面。

首先，通过群论这一桥梁，可以将研究对象中存在的这样或那样的对称性与其性质联系起来。只要知道研究系统的对称性，则不必进行与系统的其他具体细节有关的计算，就能得出关于该系统性质的许多结论。这些结论只与系统的对称性有关，与系统的其他特殊性无关，因此具有普遍意义。

例如，不必解薛定谔方程，只要知道系统的对称类型（属于什么群），即可知其有无旋光性，偶极矩是否为 0，有无压电性、热电性以及非线性光学性能等；也可知分子的中心原子杂化轨道可能的组成。正四面体结构的 CH_4，其中碳原子是 sp^3 杂化，那么同样是正四面体的 MnO_4^- 中的锰原子是否也是 sp^3 杂化呢？从对称性来讲，正四面体构型（属于 T_d 群）既可以是 sp^3 杂化，也可以是 sd^3 杂化。具体如何，还要看组成杂化轨道的原子轨道能量是否相近（这是杂化所要求的）。对于 CH_4，它的杂化应是碳原子的 2s 和 2p 轨道还是 2s 和 3d 轨道的杂化呢？因 2s 和 2p 轨道的能量相近，因此应是 sp^3 杂化。而对于 MnO_4^-，应是锰原子的 4s、4p 轨道还是 4s、3d 轨道的杂化呢？其 4s、3d 轨道能量更相近，因此应是 sd^3 杂化，或是以 sd^3 杂化为主。

其次，群论的第二个主要应用是简化计算。当要对系统的性质进行定量计算时，利用群论可以使计算工作量大为减少。

2. 群的定义

(1) 例如：有以下 3 个集合：

① 全体整数集合，对于数的加法；

② 4 个操练动作，立正(↑)，向左转(↙)，向右转(↘)和向后转(↓)，对于连续进行的操练动作；

③ 全体 n 阶非奇异方阵的集合，对于矩阵乘法。

虽然上述 3 个集合中的元素不同(有数、操练动作等)，运算规则(这里统称"乘法"代数运算)也不同，但它们却有共同的特点：

i. 具有封闭性。即每一集合中元素的任意组合(即按所规定的运算规则——乘法代数运算)所得结果必然仍属于该集合。就以全体整数集合为例(下面仍是以它为例)，整数加整数仍是整数。

ii. 运算满足结合律。整数加法当然满足结合律。

iii. 存在单位元素。所谓单位元素是指用该元素与任何元素"相乘"(这里说的是广义的乘法)都仍是那一任意元素。0 就是第一个集合中的单位元素。因为 0 加任何数仍是任何数。

iv. 逆元素在其中。所谓逆元素是指用某元素与其逆元素的"乘积"必等于单位元素。在第一个集合中，按数的加法规则，5 的逆元素是 -5，23 的逆元素是 -23 等。

凡是满足上述特点的集合，就称为群。

(2) 群的定义　一个非空集合 G，其中定义有称之为乘法的代数运算，如满足：

① 封闭性。即若 $a,b\in G$，则 $ab\in G$。

② 结合律。即若 $a,b,c\in G$，则 $(abc)=a(bc)=(ab)c=abc$。

③ 存在单位元素。即若 $a\in G$，且有 $ae=ea=a$，则称 e 为单位元素，$e\in G$。

④ 逆元素在其中。即若 $a\in G$，且有 $aa^{-1}=a^{-1}a=e$，则 $a^{-1}\in G$，a^{-1} 称为 a 的逆，则称此集合 G 为群。

(3) 例如：

① $\{1, i, -1, -i\}$ 集合对于数的乘法是否构成群？

$\{1, -1\}$ 集合，是 $\{1, i, -1, -i\}$ 的子集合，对于数的乘法是否也构成群？

$\{1\}$ 集合，是 $\{1, -1\}$ 的子集合，对于数的乘法是否也构成群？

② 全体整数集合，对于数的乘法、除法是否构成群？(上述问题请读者自己考虑回答)

③ 水分子全体对称操作的集合，对于连续进行的对称操作，是否构成群？

i. 什么是对称操作？对称性的概念大家都熟悉。直观上我们觉得一个物体很对称，就是指能对物体进行某种操作，这种操作使物体上点的空间位置发生

变动，但任何一点都占有操作以前物体某点的位置，而且物体内任意两点间的距离保持不变(物体复原了)。这种操作称为对该物体的对称操作。水分子全体对称操作的集合为：$\{E, C_2, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}\}$(见图 7.11)。其中 E 称为恒等操作(即是不动)；C_2 是绕处于水分子所在平面，且过两个 H—O 键夹角的一直线(称为旋转轴)旋转 $2\pi/2$ 即 180°可以复原的操作，记为 C_2，称为二重轴；$\sigma_v^{(1)}$ 是过水分子平面的反映操作(即照镜子)；$\sigma_v^{(2)}$ 是过另一平面(该平面与 $\sigma_v^{(1)}$ 平面垂直)的反映，水分子只有这 4 个对称操作。

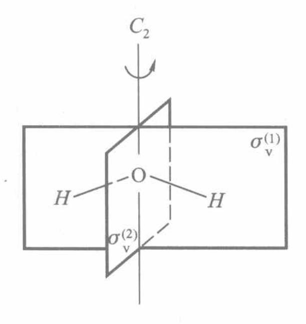


图 7.11 水分子的对称操作

ii. 看其是否构成群。

封闭性：因为 $C_2\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(2)}$，如下式所示(为便于观察，将两个 H 上标上 1,2)：

$$H_1—O—H_2 \xrightarrow[\sigma_v^{(1)}]{} H^1—O—H^2 \xrightarrow[C_2]{} H_2—O—H_1$$

注意对称操作“相乘”，从右→左。即先进行 $\sigma_v^{(1)}$ 操作，再进行 C_2 操作，总的结果相当于 $\sigma_v^{(2)}$ 操作。

这是因为 $\sigma_v^{(1)}$ 镜面是通过 H_2O 的平面，它将 H、O 原子分成左右两半，进行 $\sigma_v^{(1)}$ 操作的结果，1、2 两个 H 原子位置没变，但 H 原子的左右两半换位置，用 H^1 与 H_1 加以区别(H^2 与 H_2 亦同)；再进行 $\sigma_v^{(2)}$ 操作，则 1、2 两个原子互换位置，但左右两半未换，总的结果相当于进行一个 C_2 操作。

同样还有 $\sigma_v^{(2)}\sigma_v^{(1)} = C_2, C_2C_2 = E$ 等。

$$H_1—O—H_2 \xrightarrow[\sigma_v^{(1)}]{} H^1—O—H^2 \xrightarrow[\sigma_v^{(2)}]{} H^2—O—H^1$$

结合律：连续进行的对称操作满足结合律。

存在单位元素：E 不动就是单位元素。

逆元素在其中：C_2 之逆是 C_2，其他元素都是自为其逆元素。

因此 H_2O 分子全体对称操作的集合对于连续进行的对称操作也构成群，这种群称为对称操作群，也就是我们主要讨论的对象。

(4) 对群定义的进一步理解　通过上面举出的一些实例，我们应该对群的定义有进一步的理解。

① 群元素：

i. 种类多种多样，但可以用抽象的符号来表示。如

↑	↙	↓	↘		E	C_2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
e	a	b	c		e	a	b	c

其乘法关系分别为：$a^2=b, ab=a^3=c, ac=a^4=e$；$a^2=b^2=c^2=e, ab=c, ac=b$。

其实，{1,i,−1,−i}这一四阶群（群中所含元素数目称为群的阶）的四个群元素，如也用符号代替，即 $1\Leftrightarrow e, \mathrm{i}\Leftrightarrow a, -1\Leftrightarrow b, -\mathrm{i}\Leftrightarrow c$，则其乘法关系也满足：$a^2=b, ab=a^3=c, ac=a^4=e$，与四个操练动作群一样。因此，这两个群虽然群元素的种类不同，但实质是一样的，称为同构群。

ii. 群元素的数量可多可少。最少的是一阶群，如{1}，对于数的乘法；最多的可以是无限的（如整数加法群）。元素数量有限的称为有限群，无限的称为无限群。

iii. 群元素可连续，可分立。四个操练动作群就是分立群，而异核双原子分子所属的群就是连续群。

② 乘法代数运算：这里的乘法是广义的，是用来表明群元素间的关系——乘法关系，这里的乘法，不一定满足交换律。满足交换律的群称为 Abel 群。

③ 结合律：不是所有的集合都满足结合律。三维空间的矢量集合，对于矢量的矢积，就不满足结合律。

④ 封闭性：不仅有 $a, b\in G$，则 $ab\in G$，而且还有 $a^m b^n\in G$。

对于我们来讲最重要的群是对称操作群，下面我们就集中介绍这种群。

3. 对称操作群

（1）对称操作与对称元素

① 对称操作：保持物体内任意两点距离不变，能使物体复原的操作。

② 对称元素：对称操作据以进行的几何元素（点、线、面等）。

③ 分类：

对称操作：	旋转 $C_n\left[L\left(\boldsymbol{r}, \frac{2\pi}{n}\right)\right]$	反映 σ	恒等操作 E	平移 T
对称元素：	旋转轴 C_n（对称轴）	镜面 $\sigma(m)$		点阵

其中，旋转（C_n 表示旋转 $2\pi/n$ 可以使图形复原，旋转轴 C_n 又称 n 重轴）、反映（其中 σ_v 表示过旋转轴的镜面反映，σ_h 表示垂直旋转轴的镜面反映）和恒等操作都至少保持一点不动。这种操作称为点操作。而平移操作（所有点都动了）称为空间操作，空间操作只存在于无限图形之中。我们主要讨论有限图形。

连续进行的对称操作（即对称操作的组合）仍是对称操作。由上述给出的点操作组合又可得到反演、像转等点操作，像转操作是 C_n 与 σ_h 的组合，即 $C_n\sigma_h=S_n$，S_n 就是像转操作，相应的对称元素为像转轴，也用 S_n 表示。反演操作是像转操作的一个特例，即 $C_2\sigma_h=I$，I 就是反演操作，相应的对称元素是对称中心，用 i 表示。

（2）对称操作群的定义　一个物体的全部对称操作集合对于连续进行的对

称操作也构成群，称为对称操作群。

(3) 对称操作群的分类

① 按对称操作类型分类，可分为两种：一是点群，即只包含点操作的群。二是空间群，不仅包含点操作，还包括空间操作。

② 按对称轴分类(只讨论点群)

i. 单轴群：是指只有一个对称轴的群。以 H_2O_2 为例，扭曲式结构：C_2 群(见图 7.12)；顺式结构(与水分子类似，四个原子在同一平面，且两个氢原子在同一方向)：属 C_{2v} 群；反式结构(四个原子在同一平面，且两个氢原子方向相反)：属 C_{2h} 群(σ_h 是与旋转轴垂直的平面，后两种情况读者自己判断)。因此单轴群可以有：C_n、C_{nv}、C_{nh}，还有一种是 S_n 群。特例是异核双原子分子属于 $C_{\infty v}$ 群，只有一个镜面的是 C_s 群(如具有正四面体结构，单轴是 1 重轴，只有一个镜面的 CH_2BrF 分子)。

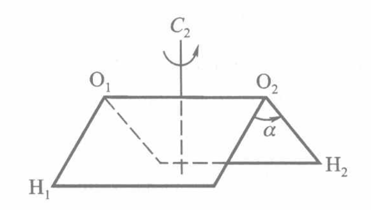


图 7.12 扭曲 $H_2O_2(C_2)$

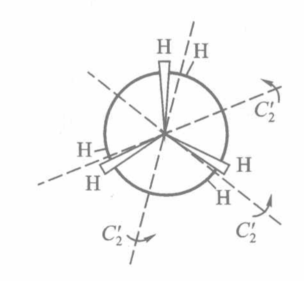


图 7.13 扭曲乙烷(D_3)

ii. 双面群：有一个多重轴和垂直于它的二重轴。即 $C_n \perp C'_2$。以乙烷为例，其扭曲形：D_3 群(见图 7.13，垂直纸面的是 C_3 轴)；交叉形：D_{3d} 群；重叠形：D_{3h} 群。故双面群有三种形式：D_n、D_{nh}、D_{nd}。其中同核双原子分子属于 $D_{\infty h}$。同时有两个或两个以上对称轴时，n 最大者称为主轴。

iii. 立方体群：

a. 正四面体群：与正四面体有同样的对称轴，即 4 个三重轴(记以 $4\times\underline{3}$)，3 个二重轴(记以 $3\times\underline{2}$)，$\underline{n}$ 代表 n 重轴。如只有对称轴，则是 T 群。如除有对称轴外，还有垂直一个二重轴、过另外两个二重轴的镜面，则是 T_h 群；如所有的对称元素都和正四面体一样，则是 T_d。

b. 正八面体群：与正八面体有相同的对称轴，即 $3\times\underline{4}$，$4\times\underline{3}$ 和 $6\times\underline{2}$。如只有对称轴，则是 O 群；如与正八面体具有相同的对称元素，则是 O_h 群。

c. 正二十面体群：I 与 I_n。只有 C_{60} 属于正二十面体群，这里我们不讨论。不算正二十面体群，由上面讨论可知，对称操作群有十二种类型。

(4) 分子所属对称操作群的确定　要利用分子的对称性质，首先要确定给定分子所属的对称操作群。确定的方法是找出该分子的全部对称元素，再来确定它所属的点群。常见的错误是把某些对称元素漏掉了，把分子误划为对称性较低的点群中。按以下步骤系统地找错误可能少些。

① 先看分子是否属于 $D_{\infty h}$、$C_{\infty v}$、O、T 群，因为这四种群的形状特殊，容易看

出来。如果属于后两种，再看是否存在σ_h或σ_v，即看其是否是T_h、T_d、O_h群。

② 若不属于上述类型，再找分子的主轴，如果不存在二重或二重以上的旋转轴，再看是否有对称面或对称中心，以确定是否属于C_s或C_i群。

③ 如果只有一个n重旋转轴，则是单轴群；如还有垂直于主轴的二重轴，则是双面群，进而再找镜面，以确定具体属于哪种单轴群或双面群。

下面举例说明。

① NH_3，具有三角锥结构，只有一个过NH_3分子顶点的C_3轴，属单轴群，还有过C_3轴的镜面，因此应是C_{3v}群；BrF_5，用价层电子对互斥理论确定其几何结构为四方角锥，应是C_{4v}。

② 反式丁二烯，应是C_{2h}，顺式呢？

③ 苯分子，具有平面六边形结构，属于D_{6h}群。

④ CCl_4、CH_4、MnO_4^-，都是正四面体构型，属于T_d群。

⑤ SF_6、FeF_6^{3-}、AlF_6^{3-}等都是正八面体构型，属于O_h群。其中S_n群只有三种，D_{nd}群只有两种的原因这里不再说明。

要求掌握属于C_n、C_{nv}、C_{nh}、D_n、D_{nh}、D_{nd}、T_d、O_h群的比较简单的分子对称类型的判断(指能用价层电子对互斥理论确定的分子构型，或可以直接看出来的较简单的分子)。

(5) 群的应用　这里只讨论知道分子所属点群即可知道的性质。

① 对称性与偶极矩。偶极矩是表示分子中电荷分布情况的物理量。分子由带正电荷的原子核和带负电荷的电子组成，正负电荷数量相等，整个分子是电中性的。但是，正负电荷的重心可以重合，也可以不重合。如果不重合，分子就有偶极矩。分子有无偶极矩和分子的对称性有密切关系。偶极矩是向量，每个分子只有一个，且在对称操作作用下应保持不变(因为对称操作是能使物体复原的操作)。所以，一个分子如果有偶极矩，必然在该分子所属点群中的对称操作作用下保持不动的一条直线或平面上。故只有C_{nv}、C_s、C_n三种类型的群偶极矩p不为零。例如$H_2O(C_{2v})$，$p\neq 0$；1,3,5-三氯代苯(D_{3h})，$p=0$；交错式CH_3—$CH_2Cl(C_s)$，$p\neq 0$；扭曲式CH_3—$CCl_3(C_3)$，$p\neq 0$。

分子是否有极性，对于分子的性质如熔点、沸点、溶解度等有很大影响。

② 对称性与旋光性。实验和量子力学都表明，凡不能与其镜像重叠的分子(人的左右手就不能重叠)就有旋光性。故只有C_n、D_n、T、O群有旋光性。读者可以判断上面举出用来判断偶极矩的四个分子有无旋光性。

上述四种有旋光性的分子点群，都没有σ和i(i是对称中心，是反演操作对应的对称元素)两种对称元素，像一只手一样，故称为手性分子。具有旋光性的手性分子的一对对映体，其旋光性不同，分为左右旋。许多分子的左右旋对映体在某些性质上往往有很大差别。

化学家现在越来越重视分子的对称性，因为构成生命的重要物质如蛋白质和核酸等都是由手性分子缩合而成，生物体中进行的化学反应也受这些分子构型的影响。作为人体服用的药物，在制造和合成时要十分注意分子的构型。例如，四咪唑是一种肠道驱虫剂，又称“驱虫净”。它的有效成分为 L-(一)(左旋)-四咪唑，而其对映体(右旋)四咪唑却无药效。

又如有人研究的一种除草剂的除草性能，其右旋结构比左旋结构要好得多。因此如何能 100%地生成右旋结构是研究的热点。

③ 对称性与压电性、热电性及非线性光学性能：

i. 晶体学宏观点群：受点阵的限制，可以证明晶体只能有 1、2、3、4、6 重轴和相应的象转轴(象转轴是象转操作对应的对称元素)。因此，晶体学点群有：

C_1, C_2, C_3, C_4, C_6；

$C_s, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$；

$C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$；

$S_2 = C_i, S_4, S_6 = C_{3i}$；

D_2, D_3, D_4, D_6；

$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$；

D_{2d}, D_{3d}；T, T_h, T_d, O, O_h。

一共是 32 个宏观点群。

ii. 对称性与压电性、非线性光学性能：凡是属于没有对称中心的点群的物体都有压电性和非线性光学性能。也就是说，凡是属于以下点群的物体都有压电性和非线性光学性能：

C_1, C_2, C_3, C_4, C_6；

$C_s, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$；

D_2, D_3, D_4, D_6；

T, T_d；

C_{3h}；

S_4；

D_{3h}；

D_{2d}。

一共是 20 个点群(O 群除外)。

iii. 对称性与热电性。极性晶体($p \neq 0$)有热电性。即：

C_1, C_2, C_3, C_4, C_6；

$C_s, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$。

一共是 10 种晶体有热电性。

如果知道分子的对称类型，再利用群的表示理论(限于时间和基础，群的表

示理论在本书我们不再介绍)，就可以建立对称性与波函数之间的关系，对于研究分子结构会有更大的帮助，可以使我们更简单地获得分子波函数以及杂化轨道等的情况。

价键理论(包括杂化轨道理论)很好地解释了一些实验事实，但在解释像 O_2 分子中为什么有未成对电子时就遇到了困难。因为按价键理论，每个氧原子有两个未成对电子，互相配对组成两个键，即 O═O。这时氧分子中就没有未成对电子了。但实验证明，氧分子是顺磁性分子，即存在未成对电子。顺磁性(分子的磁矩不为零)是指在磁场中被吸引，这是有未成对电子所致。分子的磁矩与未成对电子数的关系可按下式计算：

$$\mu=\sqrt{n(n+2)}$$

其中，μ 是分子的磁矩，单位是 B. M. [①]，n 就是未成对电子数。经实验测定氧分子的磁矩为 2.83B. M.，代入上式则有 $2.83=\sqrt{n(n+2)}$，求得 $n=2$，即有两个未成对电子。对此分子轨道理论给出了合理的解释。

7.3.5 分子轨道理论

现代价键理论强调了分子中相邻原子间因共享配对电子而成键。但由于过于强调两原子间的电子配对，而表现出了局限性。分子轨道理论是由美国化学家慕利肯(Mulliken)等人在 1932 年创立的(荣获 1966 年诺贝尔化学奖)。该理论认为分子中的电子是在整个分子势场范围内运动(或者说为整个分子所共有)，分子中电子的运动状态用分子波函数来描述。

1. 分子轨道理论的基本要点

① 分子中电子的运动状态可用分子波函数(也叫分子轨道简称 MO)来描述。

② 分子轨道可由原子轨道的适当组合得到，分子轨道的总数等于组成分子轨道的原子轨道的总和。

③ 不同的原子轨道要有效地组成分子轨道，必须满足能量相近、轨道最大重叠和对称性匹配等条件。

所谓能量相近，是指只有能量相近的原子轨道才能有效地组成分子轨道。如由两个氧原子组成一个氧分子时，两个 1s 原子轨道能量相同，可以组成两个分子轨道，两个 2s 原子轨道(能量相同)可以组成两个分子轨道[见图 7.14(a)]，而 1s 和 2s 原子轨道就不能有效组成分子轨道，因为它们的能量相差较大。

---

① B. M. 为玻尔磁子，1 B. M. $=9.274\times10^{-24}\text{J}\cdot\text{T}^{-1}$。

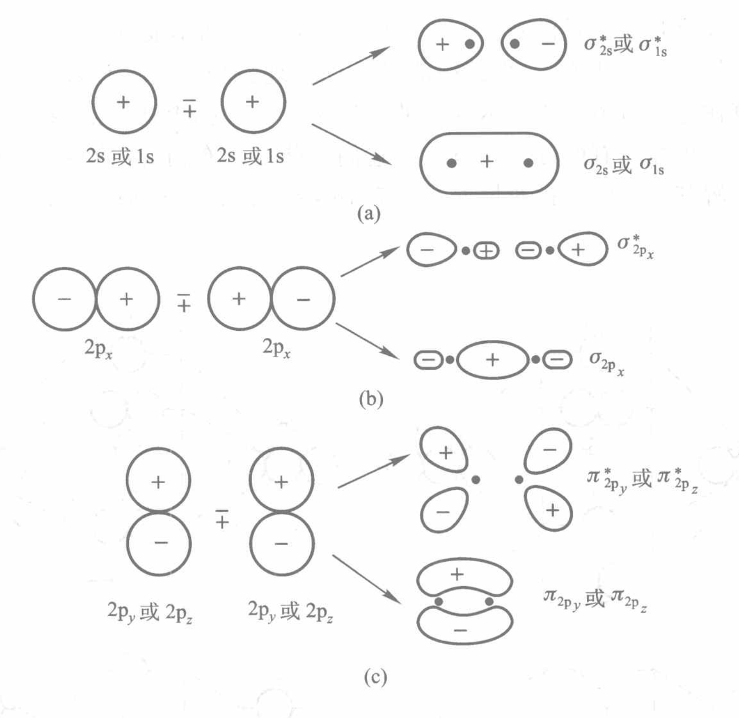


图 7.14 原子轨道组成分子轨道示意图

所谓轨道最大重叠，就是与价键理论一样，轨道重叠越多成键越稳定。如氧原子有 3 个 2p 轨道，假设键轴方向为 x 方向，当两个氧原子组成分子时，两个 $2p_x$ 轨道应是沿键轴方向进行“头碰头”重叠（可达最大重叠），形成一个 σ 分子轨道[见图 7.14(b)]，而另两个 2p 轨道只能沿垂直键轴方向平行重叠，形成两个 π 分子轨道[见图 7.14(c)]。

所谓对称性匹配，是指原子轨道相互叠加组成分子轨道时，要像波叠加那样需考虑位相的正负号。这可由图 7.15 看出。在图 7.15 中，(b)、(d)、(e)都是同号重叠，我们称它们是对称性匹配，可以有效成键；而(a)、(c)有一部分是同号重叠（使体系能量降低），另一部分是异号重叠（使体系能量升高），因此总的说来这

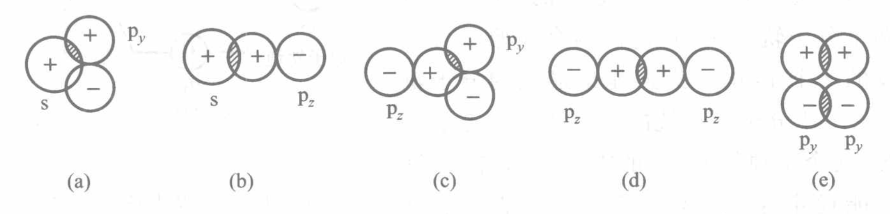


图 7.15 轨道对称性匹配条件示例

种重叠并没有带来能量的变化，叫对称性不匹配，因而不能有效成键。

电子填入分子轨道时，也遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪德规则。这可以算作分子轨道理论基本要点的第四部分。根据上述要点，我们就可以知道某一分子可能具有的分子轨道以及它们的能级分布情况（简称分子轨道能级图），并了解其中的电子排布情况。图 7.16 给出了 $n=2$ 的原子轨道与分子轨道的能量关系。

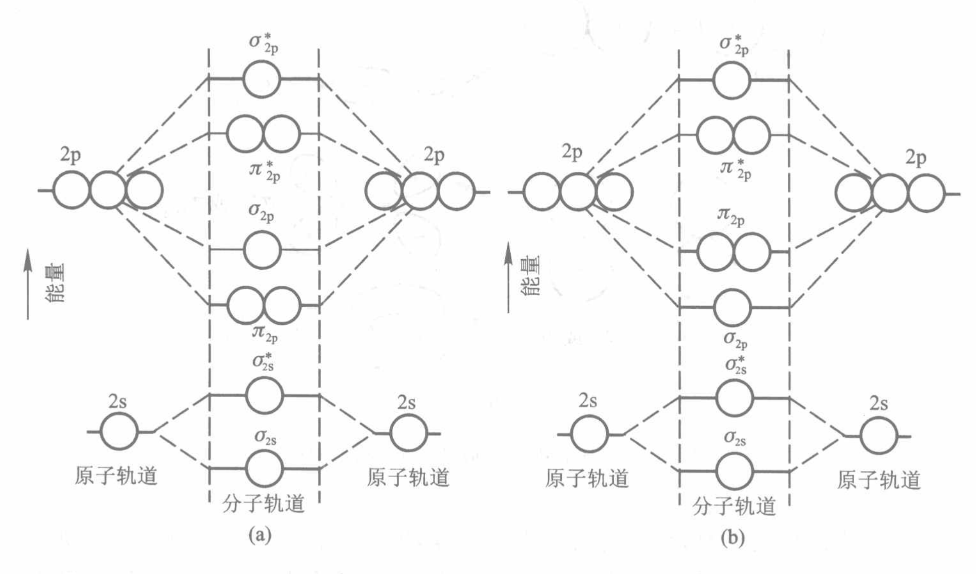


图 7.16 $n=2$ 的原子轨道与分子轨道的能量关系

图 7.16(a)适用于 B_2、C_2、N_2 等分子，它们原子中的 2s、2p 轨道能量相差较小；图 7.16(b)适用于 O_2、F_2 等分子，它们原子中的 2s、2p 轨道能量相差较大（原因这里不再介绍）。

下面用分子轨道理论讨论一些同核双原子分子以及少数异核双原子分子的结构。

2. 同核双原子分子的结构

(1) 氢分子 两个氢原子的 1s 轨道组成两个分子轨道 σ_{1s} 和 σ_{1s}^*。两个氢原子自旋相反的 2 个 1s 电子进入能量最低的分子轨道 σ_{1s}，组成分子后系统的能量比组成分子前系统（两个单独氢原子）的能量要低，因此氢分子能稳定存在（这是氢分子的基态），见图 7.17。

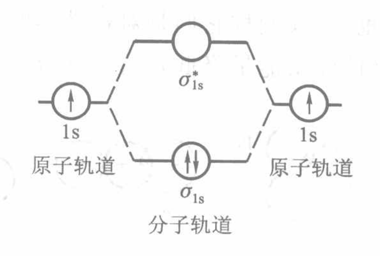


图 7.17 H_2 分子基态电子排布示意图

(2) 氦分子　两个氦原子的1s原子轨道上，已各有一对自旋相反的电子。假如氦能形成双原子分子，则应有如图7.18所示的电子分布。即σ_{1s}与σ_{1s}^*皆填满电子，能量净增加为零，所以氦原子没有结合成双原子分子的倾向。事实也确是如此，单质的氦是以单原子分子的形式存在的，而不存在双原子分子He_2。

(3) 锂分子　每个锂原子有3个电子，双原子锂分子中共有6个电子，它们分别进入σ_{1s}，σ_{1s}^*和σ_{2s}轨道，见图7.19。进入σ_{1s}和σ_{1s}^*中的电子能量互相“抵消”，在成键过程中不起作用；只有进入σ_{2s}的两个电子对成键有贡献，因此图7.19只画出外层两个2s原子轨道组成分子轨道以及其中电子分布的情况(下面对其他分子也做类似处理)。由于总的结果相当于两个电子进入成键轨道，体系能量降低，因此Li_2分子可以存在，事实上在锂蒸气中确实存在Li_2分子。

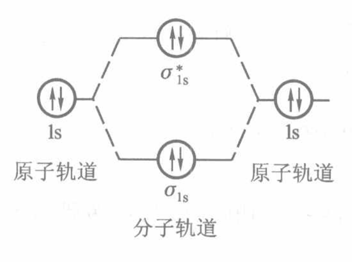


图7.18 “He_2分子”基态电子排布示意图

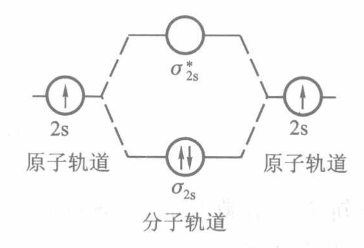


图7.19 Li_2分子基态电子排布示意图

(4) 氧分子　氧是第二周期元素，除1s原子轨道外，它的2s、2p原子轨道也组成相应分子轨道，氧分子中的16个电子分别填入氧分子的分子轨道中(见图7.20)，也可写成分子轨道表示式：

$$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1]$$

其中KK代表两个原子的内层1s电子基本上维持原子轨道的状态(两个分子轨道能级相差很小)，后面圆括号右上角的数值表示各分子轨道中占有的电子数。按分子轨道中电子排布的原则，氧分子的最后2个电子以自旋平行成单地占据$\pi_{2p_y}^*$和$\pi_{2p_z}^*$分子轨道，有2个未成对电子，应具有顺磁性，这与实验事实相符。

在氧分子中σ_{2p_x}上的两个电子对于成键有贡献，形成一个σ键，而$(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_y}^*)^1$和$(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_z}^*)^1$各有三个电子，可看成是形成两个三电子$\pi$键，简记为：$\overset{\cdots}{\underset{\cdots}{O—O}}$：，中间短线代表$\sigma$键，上下各三个点代表两个三电子$\pi$键，每个三电子$\pi$键有两个电子在成键轨道，有一个电子在反键轨道，相当于半个键，两个三电子π键相当于一个正常π键，故氧分子仍相当于形成一个双键，这也与价键理论的结论一致。氧分子的活泼性和它存在三电子π键有一定关系(电子未配对，

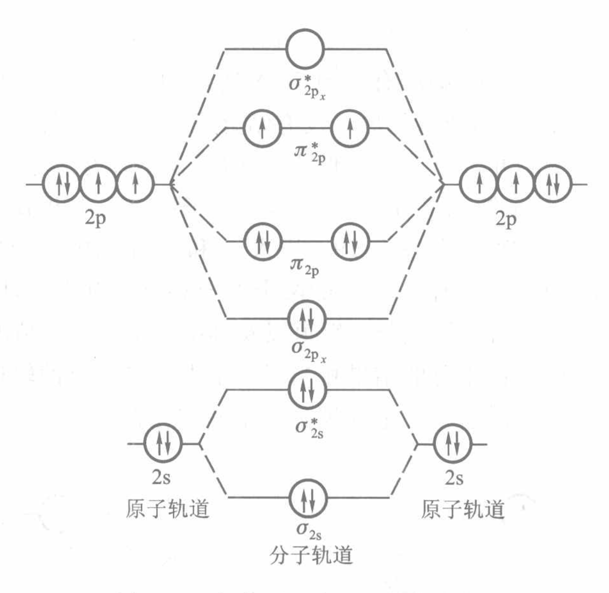


图 7.20 氧分子基态电子排布示意图

分子轨道未填满电子)。通过对氧分子一些性质(如顺磁性与活泼性等)的解释,说明分子轨道理论是成功的。

占据在成键轨道上的电子称为成键电子,它使系统能量降低,起成键作用;占据在反键轨道上的电子称为反键电子,它使系统能量升高。定义双原子分子的键级为

$$键级=\frac{成键电子总数-反键电子总数}{2}$$

可见,键级是衡量化学键相对强弱的参数,上述四个分子的键级分别为

H_2的键级=1　He_2的键级=0

Li_2的键级=1　O_2的键级=2

He_2的键级为零意味着不存在化学键。

(5) 氟分子　氟分子中 18 个电子的排布情况为

$$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi^*_{2p_y})^2(\pi^*_{2p_z})^2]$$

由于 F_2分子具有净余单键(因严格讲,与组成分子轨道的原子轨道能量相比,反键轨道升高的能量略高于成键轨道降低的能量,故 F_2分子的键级不到 1,所以称净余单键),因此非常活泼。在一般情况下,几乎能和所有元素化合。由于 F_2非常活泼,因此开始在制取游离态氟时非常困难,也付出了相当大的代价。

1771 年瑞典科学家舍勒(Scheele),1809 年法国物理学家和化学家盖·吕萨克(Gay-Lussac)等科学家先后把萤石和硫酸放在容器中加热,制得了不纯和较

纯的 HF,但这几位科学家因此而严重中毒。

1810 年,英国科学家戴维(Davy)和法国科学家安培(Ampere)同时认为,HF 是 H 和另一种人们还不认识的元素所形成的化合物,性质和 HCl 相近。鉴于 HF 强烈的腐蚀作用和毒性,安培建议将此元素命名为“死亡元素”,但戴维不同意。1812 年戴维将它命名为“氟”,拉丁文原意是“萤石”。戴维虽然给新元素命名,但在制取单质氟方面仍无进展。后来戴维还是中毒病倒,研究也随之终止。此后的 70 多年间,又有法拉第(Faraday)等多位科学家为揭开氟单质之谜,冒着中毒的危险进行了大量实验,但都没有取得成功。有的科学家还因严重中毒而死亡。

到 1886 年,氟单质被法国化学家莫瓦桑(Mojssay)* 征服了。1906 年,他获得诺贝尔奖,这当然是在前人工作的基础上取得的成绩。从氟的命名到氟单质的制取经历了 70 多年,至少有 10 多位科学家损坏了身体,有的甚至付出了生命,这都是由于氟分子活泼的结果。

* 莫瓦桑是法国著名化学家,他在总结前人失败教训的基础上,知难而上,勇于献身,继续单质氟的制取工作。他也曾严重中毒,但仍坚持工作,终于在 1886 年成功地制取了单质氟(F_2),真是“有志者事竟成”。1906 年,瑞典诺贝尔基金会宣布:“为了表彰他在制备元素氟方面所做的杰出贡献,表彰他发明了莫氏电炉”,把相当 10 万法郎的奖金授给莫瓦桑。同年 12 月,在莫瓦桑制取单质氟 20 周年的庆祝会上,54 岁的莫瓦桑即席讲演,他在演讲的最后说:“我们不能停留在已经取得的成绩上面,在达到一个目标之后,我们应该不停顿地向另一个目标前进。一个人,应当永远为自己树立一个奋斗目标,只有这样做,才会感到自己是一个真正的人,只有这样,他才能不断前进。”在科学的事业上,莫瓦桑曾取得过重大的成就,是一代科学巨人。然而,他成才的道路却十分坎坷,经历了许多困难和危险。

莫瓦桑于 1852 年 9 月 28 日,出生在巴黎的一间旧房子里。莫瓦桑的父亲是一位铁路职工,微薄的收入只能维持一家人的最低生活,再无钱供子女读书。莫瓦桑一直到 12 岁,才勉强进了小学。在学校里,每次考试他都名列第一。很快,老师们都喜欢上了这个贫穷而聪明的孩子。少年时代的莫瓦桑,最喜欢学习化学,他从老师那里借来了各种化学书,如饥似渴地攻读,同时,还自己动手做各种化学实验。但是由于家庭生活十分困难,他被迫离家,到巴黎当了药店学徒。

莫瓦桑当了学徒之后,仍然坚持刻苦学习。1874 年,他通过考试,获得了中学毕业证书。1877 年,他又通过考试,获得了大学毕业证书和学士学

位。他十年如一日长期自学，后来考上了法国著名化学家弗罗密的实习生，这相当于现在的研究生。他还经德勃雷教授的指导，通过了《论自然铁》的论文答辩，荣获巴黎大学物理学博士学位。在学习过程中，莫瓦桑从来不满足于已有的成绩，也不惧怕任何困难。有时他连续十几个小时查阅资料。有一次他在实验室连续工作30多个小时，不吃不喝。他的同学走进实验室时，看到他脸色苍白，眼窝深陷，眼睛周围出现了黑圈，身子无力地歪在椅子上。他的同学和实验员把他送回房间，但不到半个小时，他又回来了。“你不要命了吗?”同学责怪他。“您知道，实验数据马上就拿到手了!”莫瓦桑坚定地回答。

莫瓦桑就是这样顽强地学习和工作，这成了他后来在科学上做出重大贡献的基础。

1885年，莫瓦桑开始制备氟。经过无数次的失败，也曾在实验中中毒昏迷，但他从没有终止实验，终于在1886年6月26日，通过采用一种特殊的装置，用电解法得到了被称做“死亡元素”的单质氟。当时，他年仅34岁。

莫瓦桑在获得诺贝尔奖的第二年，即1907年，就去世了，年仅55岁。长期和有毒化学品的接触，严重损害了他的健康。他逝世后，世界化学界对他表示了沉痛的哀悼。

莫瓦桑一生成果累累，他曾发明了以他的名字命名的电炉——莫氏电炉，这种电炉可以简单而迅速地熔炼各种金属。他自己用它制出了铀、钨、钒、铬、钛、铝等十几种金属。莫瓦桑还是世界上第一个制造人造金刚石的化学家。他品格高雅，爱好诗歌、音乐和绘画，并始终保持谦虚的态度。

(6) 氮分子的轨道能级是按图7.16(a)分布的，因此其分子轨道表示式应为

$$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2]$$

总的结果相当于形成一个σ键，两个π键，键级为3，这和价键法结构式：$:N\equiv N:$也完全一致。

*讲完了分子轨道理论，明白了对称性匹配条件，就可以解释汽车尾气NO分解反应趋势非常大而速率却非常慢的原因了。前面已经说过，该反应速率慢的原因是活化能太高($611\ kJ\cdot mol^{-1}$)。那为什么活化能高呢? 这是因为该反应分子的分子轨道对称性不匹配的结果。

反应 $2NO = N_2+O_2$，根据化学动力学微观可逆性原理，正反应的活化能高，则其逆反应的活化能也高，因此只要能说明其逆反应难进行的原因即可。氧分子和氮分子是其前线分子轨道参与反应。所谓前线轨道是指最高被电子占据轨道和最低空轨道。对于上述逆反应，应是N_2分子的最高被占轨道与O_2分子的最低空轨道相互作用(如果反过来，则应是电子从电负性较大的氧向电负性较

小的氮转移，这是很困难的）。

根据前面讲过的分子轨道表示式，N_2分子的最高被占轨道应是$(\sigma_{2p_x})^2$，而O_2分子的最低空轨道应是$(\pi_{2p}^*)^1$。从相应的分子轨道示意图可以看出，两者对称性不匹配，因此反应难进行（即难于组成新的分子轨道）。解决的办法一是用光照，使 N_2分子$(\sigma_{2p_x})^2$中的电子跃迁到$(\pi_{2p}^*)^0$中，这样就和 O_2分子的最低空轨道$(\pi_{2p}^*)^1$的对称性匹配了；二是加催化剂，起电子开关作用[催化剂的电子可转移到 N_2的$(\pi_{2p}^*)^0$中，进而与 O_2分子反应]。当然，在具体选择催化剂时还要考虑许多因素，比较复杂。

3. 异核双原子分子结构

由于异核双原子分子中，不同元素原子的原子轨道能量分布不同，按照有效成键的原则，参与成键的原子轨道不一定是同一电子层的轨道，情况更加复杂。我们先以 CO 为例，介绍一种比较简单的情况。碳原子的价电子层结构为$2s^2 2p^2$，氧原子的价电子层结构是 $2s^2 2p^4$，它们形成的分子轨道如图 7.21 所示。

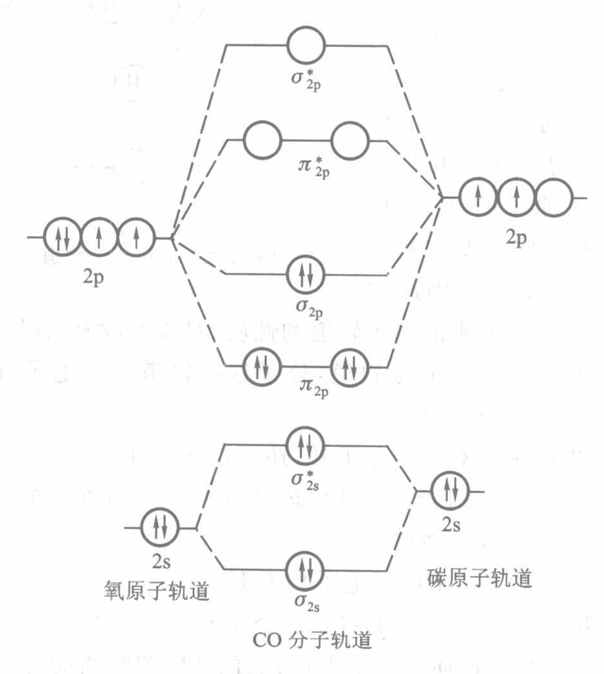


图 7.21 CO 分子轨道能级示意图

由图 7.21 可以看出，CO 分子的电子排布情况与 N_2分子相似，两者都有 14 个电子（称等电子体）。等电子体原理指出，原子数相同、价电子数也相等的分子往往具有相似的物理性质。CO 和 N_2分子一些性质的比较，见表 7.11。

表 7.11 CO和N_2的性质比较

	CO	N_2
熔点/K	83	77
沸点/K	253	252
密度/(g·cm^{-3})	0.793	0.796
临界温度/K	133	127
临界压力/kPa	36×101.325	35×101.325

图7.22给出了HF分子的分子轨道能级示意图和电子的分布情况。由于氟原子1s轨道的能量远低于氢原子1s轨道的能量,所以它们不能有效成键。但氟原子2p轨道的能量略低于氢原子1s轨道的能量,因此可以形成化学键。而氟原子中1s轨道(未画出)、2s轨道因能量过低,$2p_y$、$2p_z$轨道与氢的1s轨道对称性不匹配而不能有效组合(这是假设键轴为x方向,则氟原子的$2p_x$轨道与氢原子的1s轨道可以同号最大重叠,而氟原子的$2p_y$、$2p_z$轨道与氢原子的1s轨道要重叠只能是一半同号,一半异号),因此它们在HF中基本保持其原来的原子轨道的性质,对成键没有贡献,其能量与原子轨道相同。这些轨道被称为非键轨道,处于这些轨道上的电子称为非键电子。由图可知,HF分子的键级等于1。

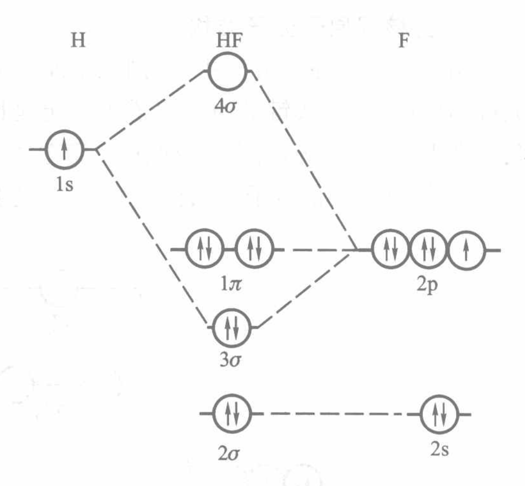


图 7.22 HF分子轨道能级示意图

除了上面讨论的中性双原子分子外,还可以用分子轨道理论讨论双原子离子的结构并预言其性质。例如,O_2^+是地球高空大气中的重要组成部分,应用分子轨道理论可以预言其以下性质:

① 由图7.20可知,O_2^+未成对电子数为1。

② O_2^+的键级为2.5,解离能和键长应介于O_2与N_2之间。

实际观测到的O_2^+的性质证实了上述预言。O_2^+的解离能为625 kJ·mol^{-1},介于N_2(945 kJ·mol^{-1})和O_2(503 kJ·mol^{-1})之间;O_2^+的键长为0.112 nm,也介于N_2(0.110 nm)和O_2(0.121 nm)之间。

上面用价键理论(包括杂化轨道理论)和分子轨道理论讨论了一些简单分子的结构,而在化学中还有一类复杂的化合物——配合物。配合物中的中心离子与配体间是靠什么力结合的呢?这是配合物的化学键理论要解决的问题。

7.3.6 配合物的化学键理论

1. 配合物的一般概念

(1) 什么是配合物　配合物是由中心原子或离子(通常是金属)与其周围作为配体的其他离子或分子构成的较复杂的化合物。研究配合物的化学分支叫配位化学。配合物又称络合物,原词 complex compounds 是复杂化合物的意思。

(2) 配合物的组成

[演示实验]

向 $CuSO_4$ 溶液中加入浓氨水,观察现象。

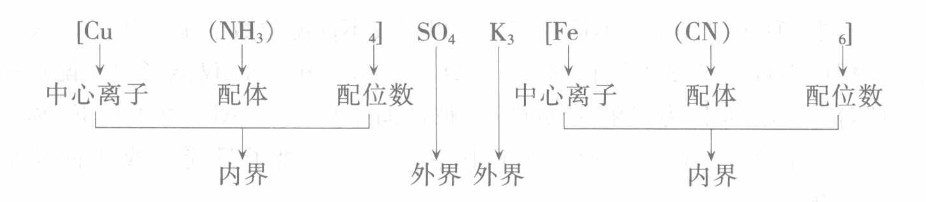
可见首先生成浅蓝色沉淀——碱式硫酸铜 $[Cu_2(OH)_2]SO_4$,继续加浓氨水则沉淀溶解,得到深蓝色溶液。具体反应为

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

如写成离子方程式,则为

$$Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 就是配合物,而 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 称为配离子;$K_3[Fe(CN)_6]$ 也是配合物,$[Fe(CN)]_6^{3-}$ 称配离子。这两种配合物的组成如下:



配体 NH_3 和 CN^- 中的 N、C 称为配位原子(指配体中直接提供孤电子对给中心离子的原子)。而中心离子(或原子)具有空轨道,是配合物的形成体。

对于配合物的组成还要说明几点。

① 中心离子或中心原子:

i. 中心离子通常是带正电荷的阳离子,且绝大多数是过渡金属离子,如 Co^{3+}、Pt^{2+} 和 Fe^{3+} 等,后面我们主要讨论这种情况。

ii. 中性原子,例如 $Ni(CO)_4$ 中的 Ni 原子。

iii. 少数高氧化数的非金属元素,如 SiF_6^{2-} 和 BF_4^- 中的 Si(Ⅳ)和 B(Ⅲ)。

iv. 极少数的阴离子,如多碘化物 I_3^-(碘在水中的溶解度很小,但在 HI、KI 和其他碘化物溶液中易于溶解,就是形成 I_3^- 离子的结果)、I_5^- 等离子中,是以 I^- 离子作中心离子,I_2 分子作配体。中心原子(或离子)必须有接受孤电子对的

空轨道。

一个配位化合物分子(或离子)中只含有一个中心原子的叫单核配位化合物,含一个以上的叫多核配位化合物。在多核配位化合物中,若 M—M(指金属)间有键结合在一起的叫金属原子簇化合物,例如 $Co_2(CO)_8$ 及 $Os_3(CO)_{12}$ 等。

② 配体:

i. 中性分子配体,如 H_2O、NH_3、CO 等;

ii. 阴离子配体,如 X^-(代表卤素)、OH^-、CN^- 等。由于配体与中心原子通过配位键结合,所以配体中一定要有能直接提供孤电子对给中心离子的原子,即配位原子,如 NH_3 中的 N,CN^- 中的 C 以及 H_2O 中的 O 等。常见的配位原子有 C、N、O、X、S 和 P 等。

③ 配位数:直接同中心离子键合的配位原子的数目称为该中心离子的配位数。中心离子的配位数通常以 2、4、6 居多,而单数 3、5、7 则较少,最高可达 12。中心离子的配位数不是固定的,它决定于中心离子和配体的性质。如:

i. 同一种金属元素,价态越高,吸引的配体越多,如 Cu^+ 配位数为 2、4,而 Cu^{2+} 配位数为 4、6。

ii. Al^{3+} 与 B^{3+} 的价态相同,Al^{3+} 可以形成 6 配位,而 B^{3+} 最大配位数为 4,这是因为 Al^{3+} 半径大且有可利用的 3d 空轨道。

iii. 同一种金属离子与不同的配体可以形成不同配位数的配合物。如 Ni^{2+} 离子和配体 NH_3 可形成 6 配位的 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$,而和 CN^- 仅能形成 4 配位的 $[Ni(CN)_4]^{2-}$,这是因为 CN^- 带负电荷,彼此间排斥力大;Al^{3+} 离子与 F^- 离子可形成 6 配位的 $[AlF_6]^{3-}$,而与半径比它大的 Cl^- 离子只能形成 4 配位的 $[AlCl_4]^-$ 等。

配位数还与反应时的外界条件(浓度、温度等)有关。常见金属离子的配位数见表 7.12。

表 7.12 常见金属离子的配位数

M^+	配位数	M^{2+}	配位数	M^{3+}	配位数
Cu^+	2、4	Fe^{2+}	6	Fe^{3+}	6
Ag^+	2	Co^{2+}、Ni^{2+}	4、6	Co^{3+}、Cr^{3+}	6
Au^+	2、4	Cu^{2+}、Zn^{2+}	4、6	Au^{3+}	4
		Pt^{2+}	4	Al^{3+}	4、6

(3) 配合物的命名 配合物的命名方法,服从一般无机化合物的命名原则,即从右到左。如果配合物中的酸根是一个简单的阴离子,便叫某化某;如果酸根

是一个复杂的阴离子,便叫某酸某。不同的是配合物的内界本身有一套命名方法。配合物内界的命名次序是:配阴离子—电中性配体—介字—中心离子(通常用罗马数字表示中心离子的氧化数)。一般用“合”字作为内界命名的介字,即内界的命名采用某合某的形式,来表示配体与中心原子是互相加合的关系。如果有几种配阴离子或中性配体位于内界,一般都按先简单后复杂的顺序命名。即配阴离子的次序为:简单离子—复杂离子—有机酸根离子

配体的个数用数字一、二、三等表示。下面是几个命名的实例:

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	硫酸四氨合铜(Ⅱ)
$[Co(H_2O)(NH_3)_3Cl_2]Cl$	氯化二氯一水三氨合钴(Ⅲ)
$K_2[PtCl_6]$	六氯合铂(Ⅳ)酸钾
$Na_3[AlF_6]$	六氟合铝(Ⅲ)酸钠
$K_3[Co(NO_2)_3Cl_3]$	三氯三硝基合钴(Ⅲ)酸钾
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	二氯二氨合铂(Ⅱ)

对于常见氧化态的中心离子,也可略去氧化数,有时也可略去合字,例如$[Cu(NH_3)_4]SO_4$通常简称为硫酸四氨铜。

[演示实验]

将少量 NaOH 溶液加入到$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$溶液中,没有沉淀产生;而当向该溶液加入少量 Na_2S 溶液时,则有黑色 CuS 沉淀产生。这说明溶液中虽然有 Cu^{2+} 离子存在,但浓度很小,虽然加入了 OH^- 离子,但 Cu^{2+} 浓度和 OH^- 浓度的平方的乘积仍然没有超过 $Cu(OH)_2$ 的溶度积,因此没有产生 $Cu(OH)_2$ 沉淀;而尽管 Cu^{2+} 浓度很小,但加入 S^{2-} 离子后,Cu^{2+} 浓度和 S^{2-} 离子浓度的乘积就超过了数值很小的 CuS 的溶度积,因此有 CuS 沉淀产生。

[演示实验]

向 $Ni(NO_3)_2$($0.2\ mol\cdot L^{-1}$)溶液中,加入氨水(1:1),生成蓝色的镍氨配离子;再向该溶液中加入乙二胺(1:1),则生成紫色溶液,这是配体转换的结果。

上述两个实验表明,配离子在溶液中存在平衡,配离子也存在稳定性的问题。

(4) 配离子的解离平衡　仍以$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$配离子为例,存在如下平衡:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$$

其解离常数(平衡常数)为

$$K^{\ominus} = \frac{[Cu^{2+}]/c^{\ominus}\{[NH_3]/c^{\ominus}\}^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]/c^{\ominus}}$$

为表示方便，这里用方括号表示物质的浓度，如[Cu^{2+}]代表 Cu^{2+} 的浓度等（以下同）。

对于配体数目相同的配合物来说，该常数越大表明配离子越易解离，即配离子越不稳定，所以它也叫不稳定常数，以 $K_{不稳}$ 表示。

上述解离平衡也可以倒过来写成配位平衡

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

其配合平衡常数表示为

$$K_{稳} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]/c^{\ominus}}{[Cu^{2+}]/c^{\ominus}\{[NH_3]/c^{\ominus}\}^4}$$

$K_{稳}$ 称为配合物的稳定常数。对于配体数目相同的配合物来说，$K_{稳}$ 越大配合物越稳定，反之越不稳定。$K_{稳}$ 与 $K_{不稳}$ 互为倒数关系：

$$K_{稳} = \frac{1}{K_{不稳}}$$

配合物的稳定常数表明了配合物在溶液中的相对稳定性，它与配合物的结构有一定关系。表 7.13 列出了一些配合物的稳定常数。

表 7.13 常见配离子的稳定常数*

配离子	$K_{稳}$	配离子	$K_{稳}$
$[Ag(CN)_2]^-$	1.3×10^{21}	$FeCl_3$	98
$[Ag(NH_3)_2]^+$	1.1×10^{7}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	1.0×10^{35}
$[Ag(SCN)_2]^-$	3.7×10^{7}	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1.0×10^{42}
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	2.9×10^{13}	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	2×10^{20}
$[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$	2.0×10^{16}	$[Fe(NCS)]^{2+}$	2.2×10^{3}
$[AlF_6]^{3-}$	6.9×10^{19}	FeF_3	1.13×10^{12}
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	6.0×10^{18}	$[HgCl_4]^{2-}$	1.2×10^{15}
$[CdCl_4]^{2-}$	6.3×10^{2}	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	2.5×10^{41}
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	1.3×10^{7}	$[HgI_4]^{2-}$	6.8×10^{29}
$[Cd(SCN)_4]^{2-}$	4.0×10^{3}	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	1.9×10^{19}
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	1.3×10^{5}	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	2.0×10^{31}
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	2×10^{35}	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	9.1×10^{7}

续表

配离子	$K_{稳}$	配离子	$K_{稳}$
$[Co(NCS)_4]^{2-}$	1.0×10^{3}	$[Pb(CH_3COO)_4]^{2-}$	3×10^{8}
$[Cu(CN)_2]^{-}$	1.0×10^{24}	$[Pb(CN)_4]^{2-}$	1.0×10^{11}
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	2.0×10^{30}	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	5×10^{16}
$[Cu(NH_3)_2]^{+}$	7.2×10^{10}	$[Zn(C_2O_4)_4]^{2-}$	4.0×10^{7}
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	2.1×10^{13}	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	4.6×10^{17}
		$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	2.9×10^{9}

* 摘自：Lange's Handbook of Chemistry，13 ed，1985(5)

配合物的中心离子与配体之间是以什么力结合的呢？为什么中心离子只能和一定数目的配体相结合？为什么配离子有一定的空间构型？这些问题可以用配合物的化学键理论来解释。有关配合物的化学键理论有价键理论、晶体场理论和配位场理论，对配位场理论本书不作介绍。

2. 配合物的价键理论

鲍林首先利用量子力学的结果，把价键理论应用于配合物中，后经别人的补充和修正逐渐形成配合物的价键理论。

配合物的价键理论认为，配合物的中心离子和配体之间的结合，一般是靠配体单方面提供的孤电子对进入中心离子提供的空轨道而形成的共价配位键。因此配位键的本质是共价性质。而形成配位键的条件是，配体要有孤电子对，中心离子必须有空轨道，这些空轨道应是杂化轨道。

例如，$[FeF_6]^{3-}$ 离子是由一个 Fe^{3+} 离子和 6 个 F^- 离子配合而成。其中，F^- 离子有孤电子对，而 Fe^{3+} 离子有空轨道。所以当 Fe^{3+} 和 F^- 相遇时，6 个 F^- 离子就可以把各自的一对孤电子对分别填入 Fe^{3+} 的 6 个空轨道（sp^3d^2 杂化轨道）中，形成 6 个 σ 配键（见图 7.23）。在这种情况下，中心离子是利用 nd 轨道与 ns、np 轨道组成 sp^3d^2 杂化轨道。因为是使用了外层 d 轨道，所以被称为外轨型配合物，此时 Fe^{3+} 离子轨道中的电子排布与其自由离子相同。$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$、$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ 等配离子都属于这种类型。由于外轨型配合物往往含有较多的

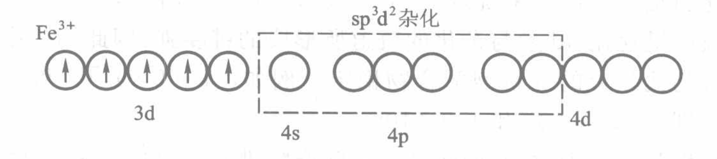


图 7.23 sp^3d^2 杂化轨道形成示意图

自旋平行的电子，故又称为高自旋配合物。6个sp^3d^2杂化轨道的取向是指向正八面体的6个顶点，因此$[FeF_6]^{3-}$具有正八面体构型。

但对于像$[Fe(CN)_6]^{3-}$这样的配离子，由于CN^-不同于F^-等，它对Fe^{3+}的价电子层结构有较大影响。当CN^-接近Fe^{3+}时，会使Fe^{3+}的电子发生重排（见图7.24），让5个d电子集中在3个d轨道上，2个内层的3d轨道与外层的1个4s和3个4p轨道进行杂化，组成6个d^2sp^3杂化轨道。这是6个空轨道，可以容纳6个CN^-提供的6对孤电子对，形成6个共价配键。$[Fe(CN)_6]^{3-}$具有正八面体构型。$[Co(CN)_6]^{3-}$、$[Cr(CN)_6]^{4-}$以及$[Co(NH_3)_6]^{3+}$等都属于此类型。由于这种构型配合物的中心离子是用$(n-1)$d轨道与ns、np轨道组成杂化轨道，使用了内层d轨道，因此又称为内轨型配合物。这种配合物往往发生电子重排，将d轨道中的电子"挤到"少数d轨道中使其自旋配对，结果使自旋平行的电子数减少，所以这种配合物通常为低自旋配合物。

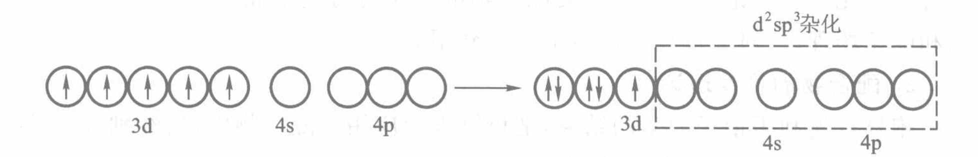


图7.24 d^2sp^3杂化轨道形成示意图

通过测定配合物的磁性（磁矩）即可知道中心离子中未成对电子数目，从而判断一配合物是内轨型或是外轨型。例如，测得$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$的磁矩为5.3 B. M.，按前面提到过的公式可知$n=4$，即有4个未成对电子，与自由离子时的未成对电子数相同，是外轨型配合物；而对配离子$[Fe(CN)_6]^{4-}$测得的磁矩为0，即所有电子皆配对，是内轨型配合物。

由以上讨论可知，由于配体和中心离子的种类不同，形成配位键的情况也有所不同。有时中心离子价电子轨道中的电子，在受到对其影响大的配体的影响时会发生重排。一般对中心离子影响较大的配体有CN^-、NO_2^-等；而F^-和H_2O对中心离子影响较小。

一般来讲，在内轨型配合物中，共有电子对填入了有中心离子$(n-1)$d轨道参与的杂化轨道。就能级来说，$(n-1)$d比nd能量低，有$(n-1)$d参与杂化的轨道所形成的键比用nd参与杂化的轨道所形成的键要强，因此同一中心离子的内轨型配合物比相应的外轨型配合物稳定。例如，$[Fe(CN)_6]^{3-}$和$[FeF_6]^{3-}$的稳定常数分别是1.0×10^{42}和1.0×10^{16}。

上面我们只对6配位、八面体结构的配合物进行了讨论。表7.14给出了一些典型配合物的空间构型和轨道杂化类型的关系。

表 7.14 典型配合物的空间构型与杂化轨道类型的关系

配位数	杂化轨道	空间构型	实例
2	sp	直线形	$[Ag(NH_3)_2]^+$,$[Cu(NH_3)_2]^+$,$[Au(CN)_2]^-$
3	sp^2	平面三角形	$[Cu(CN)_3]^{2-}$,$[HgI_3]^-$,$[AgCl_3]^{2-}$
4	sp^3	四面体形	$[Cu(CN)_4]^{3-}$,$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$,$[FeCl_4]^-$
5	dsp^3 或 sp^3d	三角双锥形	$[Fe(CO)_5]$,$[Ni(CN)_5]^{3-}$,$[CuCl_5]^{3-}$
6	d^2sp^3 或 sp^3d^2	八面体形	$[FeF_6]^{3-}$,$[PtCl_6]^{2-}$,$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

配合物的价键理论说明了一些实验事实,但还存在着很大的局限性。用它无法解释过渡金属配合物所表现的各种颜色、配合物的稳定性随中心原子(离子)d 电子数的变化而变化等一系列现象,以及配合物的几何构型会发生形变现象等,所以逐渐被后来发展起来的晶体场理论所代替。

3. 配合物的晶体场理论

晶体场理论是由贝蒂(Beth)和范弗莱克(Van Vleck)(美)于 1928 年创立的,主要研究中心离子在配体静电场作用下 d 轨道能级发生分裂的情况。开始它并未引起化学家重视,直到 25 年后用其成功地解释了$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$的光谱特性和过渡金属配合物的许多性质,才为化学界所重视并得到推广和发展。范弗莱克是现代磁学及晶体场理论方法的开拓者,获 1977 年诺贝尔物理奖。

晶体场理论是一种静电理论,它把配合物中的中心离子与配体间的相互作用,看为类似于离子晶体中阴阳离子间的相互作用。这种相互作用是纯粹的静电排斥和吸引,不交换电子,也不形成共价键。用这样的简单模型来处理,却得出一些有意义的结果。

(1) 晶体场理论的基本要点　晶体场理论是把中心离子和配体的相互作用,看成类似离子晶体中正、负离子间的静电作用。由于配体场的作用使中心离子 d 轨道能级发生分裂,使 d 电子的排布可能发生变化,从而带来配合物的一系列特性。

(2) 中心离子 d 轨道的能级分裂　为什么中心离子 d 轨道能级在配体场的作用下会发生分裂呢? 这是因为 5 个 d 轨道在空间的取向不同,所以受配体静电场的影响不同。下面我们以八面体配合物为例加以说明。

八面体配合物的空间构型如图 7.25(a)所示。中心离子处于正八面体的中心,6 个配体位于八面体的 6 个顶点,而中心离子 5 个 d 轨道的空间分布如图 7.25(b)所示。

由图可知,当 6 个配体沿$\pm x$、$\pm y$(处于 xy 平面内)、$\pm z$(垂直 xy 平面)方向接近中心离子时,它们与 5 个 d 轨道的作用关系不同。对 d_{xy}、d_{xz}、d_{yz} 而言,其

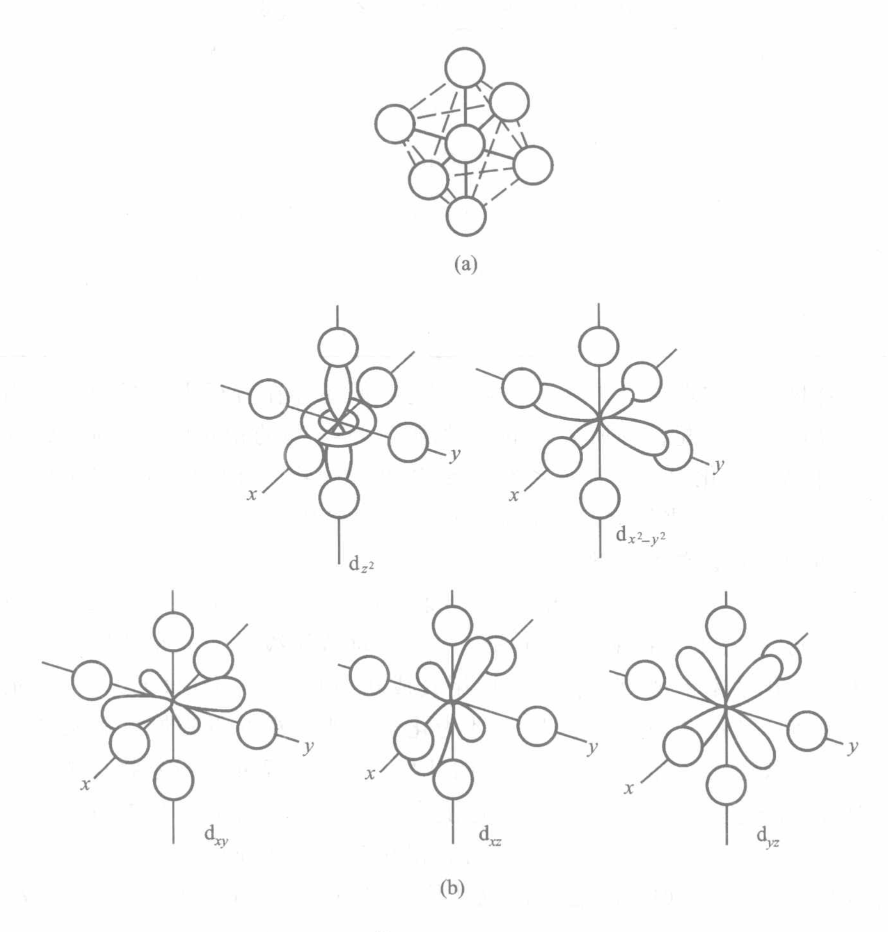


图 7.25 配体对中心离子 d 轨道的影响

电子云角度分布的最大值分别处于 xy、xz、yz 平面 4 个配体的间隙中间。这种取向的相似性使得它们受配体的斥力相同，所以能量升高也相同。而对 $d_{x^2-y^2}$、d_{z^2} 而言，电子云最大值方向分别指向 xy 平面的 x 轴、y 轴以及 xz 平面的 z 轴方向的配体，因而受到配体的排斥力比上述 3 个 d 轨道要大，能量也升得更高些。可以证明 $d_{x^2-y^2}$、d_{z^2} 的能量变化相同。因此，在自由离子时能量相同的 5 个 d 轨道，在八面体场的作用下其能级发生分裂，由原来一个能级 E_S 变成 2 个能级 $E_{t_{2g}}$ 和 E_{e_g}，此两能级差 Δ 叫分裂能，如图 7.26 所示。

在其他类型的配体场的作用下（正四面体场、平面正方形场等），d 轨道能级也要发生变化，这里就不再一一介绍了。d 轨道能级在配体场的作用下发生变化，d 电子的分布也可能随之改变，进而可以解释配合物的一系列结构特点和性质。

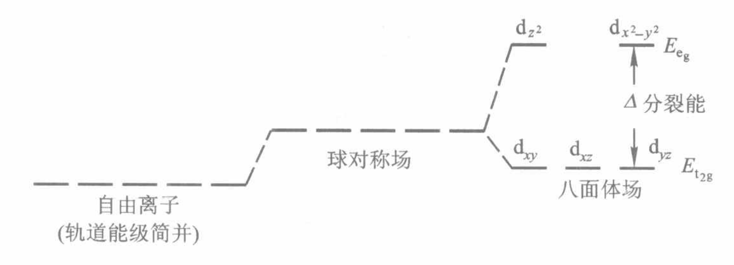


图 7.26 在八面体场的作用下 d 轨道能级分裂示意图

(3) 晶体场理论的应用

① 过渡金属配离子的颜色。过渡金属配离子一般都具有一定颜色，用配合物价键理论很难解释其产生的原因，但用晶体场理论就比较容易解释。

这是因为过渡金属配合物在配体场的作用下 d 轨道能级发生分裂，对于八面体场而言要分裂成 2 组，这样就可以在 2 组 d 轨道能级间发生电子跃迁（称d－d跃迁）。而 $\Delta = h\upsilon$，Δ 的大小决定了吸收光的频率。由于过渡金属离子在配位体场作用下的 Δ 值（可由实验测得，也可由理论计算得到）对应的吸收光频率为近紫外和可见光区，所以过渡金属配离子一般都有颜色。如当白光通过 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ 水溶液时，波长 492.7 nm 的光（蓝紫色）被其吸收（因其 Δ 值与此波长相对应），则此配离子溶液呈紫红色（人们观察到的颜色为吸收光的补色）。

② 配合物的稳定性与磁性。过渡金属离子在自由状态时 5 个 d 轨道能量相等。根据洪德规则，d 电子将尽可能占据不同轨道而且自旋平行，因为这样能量最低。如果迫使 2 个自旋平行分占不同轨道的电子“挤到”同一个轨道中，则必须自旋相反，能量会升高，这一增高的能量被称为电子成对能 P。

在有配体场存在的情况下，d 轨道能级发生分裂。仍以八面体场为例，d 轨道分裂为 e_g 和 t_{2g} 2 个能级，分裂能为 Δ。这时 d 电子的分布受到两个对立因素的影响：一方面从轨道能级分裂存在分裂能来看，d 电子将尽可能多地“挤到”能量较低的 t_{2g} 轨道上；另一方面，从电子自旋配对需要成对能来看，电子将尽量分占较多的 d 轨道，保持较多的未成对的自旋平行电子。配合物中电子的具体分布情况，取决于这两个因素哪个占优势。当配位场较强，分裂能较大且超过电子成对能的影响时，电子将尽量占据能量较低的 t_{2g}；当配位场较弱，分裂能的影响小于电子成对能的影响时，电子将尽量分占 5 个 d 轨道。表 7.15 列出了 d^1 到 d^{10} 电子在 e_g 和 t_{2g} 轨道中的分布情况，表 7.16 列出了某些配离子的 P 值及其与几种配体形成八面体配合物的 Δ 值。

表 7.15　正八面体配合物中心离子 d 电子可能的排布方式

实例	d 电子数	弱场配体 按洪德规则排布(1)		强场配体 先填满 t_{2g}、再排入 e_g(2)	
		t_{2g}	e_g	t_{2g}	e_g
Ti^{2+}	d^1	↑		↑	
V^{3+}	d^2	↑ ↑		↑ ↑	
Cr^{3+}、V^{2+}	d^3	↑ ↑ ↑		↑ ↑ ↑	
Cr^{2+}、Mn^{3+}	d^4	↑ ↑ ↑	↑	↓↑ ↑ ↑	
Mn^{2+}、Fe^{3+}	d^5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	↓↑ ↑↑ ↑	
Fe^{2+}、Co^{3+}	d^6	↓↑ ↑ ↑	↑ ↑	↓↑ ↑↓ ↑↓	
Co^{2+}	d^7	↓↑ ↓↑ ↑	↑ ↑	↓↑ ↑↓ ↑↓	↑
Ni^{2+}	d^8	↓↑ ↑↓ ↓↑	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑
Cu^{2+}	d^9	↓↑ ↓↑ ↓↑	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑
Cu^{+}、Zn^{2+}	d^{10}	↓↑ ↓↑ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓

表 7.16　某些八面体配合物的自旋状态

d 电子数	中心离子	P/ cm^{-1}	配体	Δ/cm^{-1}	自旋状态	
					理论预测	磁性测定
$3d^4$	Cr^{2+}	23 500	$6H_2O$	13 900	高	高
	Mn^{3+}	28 000	$6H_2O$	21 000	高	高
$3d^5$	Mn^{2+}	25 500	$6H_2O$	7 800	高	高
	Fe^{3+}	30 000	$6H_2O$	13 700	高	高
$3d^6$	Fe^{2+}	15 000	$6H_2O$	10 400	高	高
			$6CN^-$	33 000	低	低
			$6F^-$	13 000	高	高
	Co^{3+}	21 000	$6NH_3$	23 000	低	低
$3d^7$	Co^{2+}	22 500	$6H_2O$	9 300	高	高

由表 7.15 可以看出，当中心离子的 d 电子数为 1、2、3、8、9 和 10 时，无论按哪种规则分布其结果都是一样的。但是当 d 电子数为 4、5、6 和 7 时，就可能有两种不同的排布方式。当配体较弱(即表中的弱场配体)，$\Delta<P$ 时，中心离子的 d 电子按洪德规则分布[表 7.15 中的(1)方式]，d 电子的分布情况与自由离子时

相同，有较多未成对电子且自旋平行，此时得到的是高自旋配合物（例如$[FeF_6]^{3-}$，见表7.16）。这种d电子的分布方式能量较高，生成的配离子的稳定性较差。而当配体较强（强场配体）、分裂能较大、$\Delta>P$时，电子将尽可能占据能量较低的t_{2g}轨道，即按表7.15中(2)方式分布，未成对电子数将减少，得到低自旋配合物（例如$[Fe(CN)_6]^{3-}$，见表7.16），由于中心离子的d电子都是填在t_{2g}轨道上，能量较低，生成的配离子较稳定。

配合物分子的磁性与其电子的自旋状态有关，即与未成对电子数有关。因此自旋平行电子数的变化，必然导致配合物磁性的变化。所以通过磁性的测定，可以了解电子的自旋状态。

由表7.16中所列数据可以看出，预测的自旋状态和磁性的测定结果完全一致。

4. 配合物的应用

配合物有广泛的应用，现仅就其在分析分离、冶金、电镀、石油化工以及生物及医学等方面的应用作一简单介绍。

(1) 在分析分离中的应用　在欲分析、分离的系统中加入配体，人们可以利用所形成配合物的性质，如溶解度、稳定性以及颜色等的差异对系统所含成分进行定性、定量分析与分离。在不同场合下，配体可作为沉淀剂、萃取剂、滴定剂、显色剂、掩蔽剂、离子交换中的淋洗剂等应用于各种分析方法与分离技术中。

日常生活中，要经常对锅炉用水的硬度进行监测。因为使用硬水，将造成锅炉内壁严重结垢（主要是$CaCO_3$、$MgCO_3$等），不但阻碍传热，损耗燃料，而且还会堵塞管道，甚至造成爆炸。通常水质中的钙、镁离子的含量是用EDTA（乙二胺四乙酸）作配位剂进行定量分析。EDTA是分析化学中常用的试剂。在硬水中加入少量的三聚磷酸钠（$Na_5P_3O_{10}$）可与水中的Ca^{2+}、Mg^{2+}发生配位反应，从而防止锅垢的产生。

(2) 在冶金方面的应用　主要用于一些稀有贵金属的提取。例如，矿石中金的含量是很低的，其性质又很稳定，只能用湿法冶金——氰化法提炼，具体反应如下：

$$4Au+8NaCN+O_2+2H_2O = 4Na[Au(CN)_2]+4NaOH$$

$$2Na[Au(CN)_2]+Zn = Na_2[Zn(CN)_4]+Au$$

(3) 在电镀方面的应用　主要用于保证镀液中金属离子浓度稳定，从而保证镀层质量。

(4) 在生物和医药方面的应用　人体必需的金属离子绝大多数是以配合物的形式存在于体内的，它们的主要功能是促使酶活化，以催化体内各种化学反应，是控制体内正常代谢活动的关键因素。如果人体内存在有害的重金属离子（如Pb^{2+}、Hg^{2+}、Cd^{2+}等），可以选用合适的配位剂与它们反应而被排出体外，所

用的配位剂称为解毒剂。

7.4 分 子 间 力

从上面的讨论可以知道，原子所以能够组成分子靠的是化学键的作用。不仅原子间有相互作用，分子间同样有相互作用。为什么 CH_4、SiH_4、GeH_4 和 SnH_4 的沸点依次升高？为什么 F_2、Cl_2、Br 和 I_2 的状态依次由气态、液态变到固态？为什么有“相似相溶原理”？这些都是由于分子间力的作用。

早在 1873 年荷兰物理学家范德华就注意到这种作用力的存在，并进行了卓有成效的研究，所以人们称分子间力为范德华力。

相对于化学键来说，分子间力相当微弱，一般在几到几十千焦每摩尔，而通常共价键键能约为 150～500 $kJ\cdot mol^{-1}$。然而就是分子间这种微弱的作用力也对物质的熔点、沸点、表面张力和稳定性等有相当大的影响。1930 年伦敦(London)应用量子力学原理阐明了分子间力的本质是一种电性引力。为了说明这种引力的由来，我们先介绍有关极性分子和非极性分子的概念。

7.4.1 极性分子与非极性分子

在任何分子中都有带正电荷的原子核和带负电荷的电子，对于每一种电荷都可以设想其集中于一点，这点叫电荷重心。

正、负电荷重心不重合的分子叫极性分子，如 HF 分子，由于氟的电负性(4.0)大于氢的电负性(2.1)，故在分子中电子偏向 F，F 端带负电。离子型分子可以看成是它的极端情况。

[演示实验]

由滴定管滴下的水流，在梳过头的梳子作用下发生偏转。

请同学们思考，这是为什么？

正、负电荷重心重合的分子叫非极性分子，如 H_2、F_2等。

分子极性的大小常用偶极矩来衡量，偶极矩的概念是由德拜(Debye)在 1912 年提出来的，他将偶极矩 p 定义为分子中电荷重心(正电荷重心 δ^+ 或负电荷重心 δ^-)上的电荷量 δ 与正负电荷中心距离的乘积：

$$p=\delta\times d$$

式中 δ 就是偶极上的电荷，单位用 C(库仑)，d 又称偶极长度，单位用 m(米)，则偶极矩的单位就是 C•m(库•米)。在分子物理学中常用德拜(D)为偶极矩的单位，1 德拜等于 3.336×10^{-30} C•m。偶极矩是矢量，其方向规定为从正到负。p 的数值一般在 10^{-30} C•m 数量级。$p=0$ 的分子是非极性分子，p 越大，分子极性越大。测定分子偶极矩是确定分子结构的一种实验方法，德拜因创立此方法而

荣获1936年诺贝尔化学奖。表7.17给出了某些分子的偶极矩和几何构型。

表7.17 某些分子的偶极矩和分子的几何构型

分子	$p/(10^{-30}\,C\cdot m)$	几何构型	分子	$p/(10^{-30}\,C\cdot m)$	几何构型
H_2	0.0	直线形	HF	6.4	直线形
N_2	0.0	直线形	HCl	3.61	直线形
CO_2	0.0	直线形	HBr	2.63	直线形
CS_2	0.0	直线形	HI	1.27	直线形
BF_3	0.0	平面三角形	H_2O	6.23	V形
CH_4	0.0	正四面体	H_2S	3.67	V形
CCl_4	0.0	正四面体	SO_2	5.33	V形
CO	0.33	直线形	NH_3	5.00	三角锥形
NO	0.54	直线形	PH_3	1.83	三角锥形

要注意的是，分子的极性和键的极性并不一定相同。键的极性决定于成键原子的电负性，电负性不同的原子成的键有极性。而分子的极性除了与键的极性有关外，还决定于分子的空间结构。如果分子具有某些对称性时，由于各键的极性互相抵消，则分子无极性，如CO_2、CH_4等。而具有另一些对称性的分子，由于键的极性不能互相抵消，因此分子有极性，如H_2O、NH_3、顺式丁二烯等。有的教材是以分子是否对称来判断分子是否有极性，有的教材是以对称性高低来判断，其实都是不准确的。准确的方法是用分子所属的点群来判断。分子是否有极性，对物质的一些性质有影响。这是因为分子的极性不同，分子间的作用力也不同。

7.4.2 分子间力

1. 非极性分子间的作用力

如图7.27所示，当两个非极性分子靠近时[见图7.27(a)]，由于分子中的电子在不停地运动，原子核也在不断地振动，因此虽然是非极性分子，但也经常发生正、负电荷重心不重合的现象，从而产生偶极矩（瞬时偶极矩）。两个瞬时偶极经常是采取异极相邻的状态[见图7.27(b)、(c)]，它们之间存在的作用力称为色散力。虽然瞬时偶极存在时间很短，但异极相邻的状态不断地重复着，使分子间始终存在着色散力。

(a) (b) (c)

图7.27 非极性分子相互作用情况

2. 极性分子和非极性分子间的作用力

当极性分子和非极性分子靠近时[见图 7.28(a)]，除了色散力的作用外，还存在诱导力。这是由于非极性分子受极性分子的影响，产生诱导偶极的结果[见图 7.28(b)]。非极性分子的诱导偶极与极性分子的固有偶极间存在的作用力叫诱导力。诱导偶极又可以作用于极性分子，使其固有偶极的长度增加，从而进一步加强了它们之间的吸引。



图 7.28 极性分子与非极性分子相互作用情况

3. 极性分子间的作用力

当两个极性分子靠近时，除了色散力外，由于它们固有偶极间同极相斥，异极相吸，两个分子在空间就按异极相邻的状态取向[见图 7.29(a)、(b)]。由于固有偶极取向而引起的分子间力叫取向力。由于取向力的存在，使极性分子更加靠近[见图 7.29(c)]，在相邻分子固有偶极的作用下，每个分子的正、负电荷重心进一步分开，产生诱导偶极[见图 7.29(d)]。因此，极性分子间也存在诱导力。

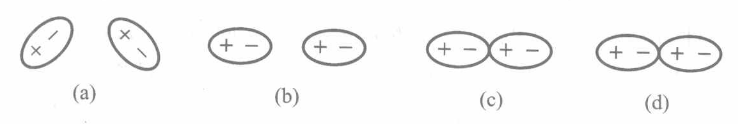


图 7.29 极性分子间相互作用情况

色散力、诱导力和取向力统称分子间力。其中诱导力和取向力只是当有极性分子参与作用时才存在，而色散力则普遍存在于任何相互作用的分子间。实验证明，对于大多数分子来说，色散力是主要的，只有偶极矩很大的分子取向力才显得较为重要，诱导力通常都是很小的，如表 7.18 所示。

表 7.18 一些分子的分子间作用能分配情况

分子	$p/(10^{-30}\,C\cdot m)$	$E_{取向}/(kJ\cdot mol^{-1})$	$E_{诱导}/(kJ\cdot mol^{-1})$	$E_{色散}/(kJ\cdot mol^{-1})$	$E_{总}/(kJ\cdot mol^{-1})$
H_2	0	0	0	0.17	0.17
Ar	0	0	0	8.49	8.49
Xe	0	0	0	17.41	17.41
HCl	3.44	3.30	1.10	16.82	21.12
HBr	2.61	1.09	0.71	28.45	30.25
HI	1.27	0.59	0.31	60.54	61.44
NH_3	4.91	13.30	1.55	14.73	29.58
H_2O	6.24	36.36	1.92	9.00	47.28

从表7.18最后一列数据可以看出，一般分子间作用能大都在几十千焦每摩尔范围内，比化学键能(约为一百到几百千焦每摩尔)小得多。这种分子间作用力的范围约为0.3～0.5 nm，而且一般不具有方向性和饱和性。

4. 分子间力对物质性质的影响

分子间力对物质物理性质的影响是多方面的。液态物质分子间力越大，汽化热就越大，沸点也就越高；固态物质分子间力越大，熔化热就越大，熔点也就越高。

从表7.18还可看出，除了个别极性很强的分子(如 H_2O)以取向力为主外，一般都是以色散力为主。而色散力又与分子的相对分子质量大小有关，相对分子质量越大色散力也就越大(这是因为相对分子质量越大，分子的变形性也就越大)，所以稀有气体、卤素等其沸点和熔点都随相对分子质量的增大而升高。

分子间力对分子型物质的硬度有一定影响。极性小的聚乙烯、聚异丁烯等物质，由于分子间力较小，因而硬度也不大；含有极性基团的有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)等物质，分子间力较大，也就具有一定的硬度。

分子间力对液体的互溶性以及固、气态非电解质在溶液中的溶解度也有一定影响。溶解过程是物质分子互相分散的过程，其所能达到的分散程度显然与分子间力有关。通常所说的“相似相溶原理”经验规律也可以用分子间力的影响加以说明。因为溶解过程实现时，体系的吉布斯函数减小，根据吉布斯方程 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，当溶质和溶剂的分子相互混合时，一般情况下熵总是增加的，即 ΔS 为正值；T 总是正的，只要 $|\Delta H|$ 不太大，当 $|\Delta H|<|T\Delta S|$ 时，即能溶解。所谓溶质和溶剂“相似”，主要是指它们两者内部分子间的相互作用相似，也就是说溶质和溶剂(如苯与甲苯)混合后分子间的相互作用能与它们各自单独存在时的分子间作用能相差不多，因此 $|\Delta H|$ 值不大，而易于互溶。

7.4.3 氢键

如果按照相对分子质量增加沸点升高的原则，H_2O 的沸点应该比 H_2S 低，但事实刚好相反，这是由于水分子中存在氢键的结果。

1. 氢键的形成

当氢原子与电负性很大而半径很小的原子(如 F、O、N)形成共价型氢化物 HX 时，由于原子间共有电子对的强烈偏移，氢原子几乎呈质子状态。这个几乎“赤裸”的质子可以和另一个电负性大且含有孤对电子的原子 Y 产生静电吸引作用X—H┈Y，这种引力称为氢键。

氢键不同于分子间力，有饱和性和方向性。氢键的饱和性是由于氢原子半径比 X 或 Y 的原子半径小得多，当 X—H 分子中的 H 与 Y 形成氢键后，已被电子云所包围，这时若有另一个 Y 靠近时必被排斥，所以每一个 X—H 只能和一

个 Y 相吸引形成氢键。氢键中氢的配位数一般为 2，这就是氢键的饱和性。氢键的方向性是由于 Y 吸引 X—H 形成氢键时，将沿 X—H 键轴的方向，即 X—H…Y在一直线上。这样的取向使 X 和 Y 电子云之间的斥力最小，可以稳定地形成氢键。

2. 氢键对物质性质的影响

(1) 对熔点、沸点的影响　HF 在卤化氢中相对分子质量最小，因此其熔沸点应该最低。但事实上却最高，这就是 HF 能形成氢键，而 HCl、HBr、HI 不能形成氢键的结果。当液态 HF 气化时，必须破坏氢键，需要消耗较多能量，所以沸点较高。H_2O 分子的沸点高也是由于这一原因。

(2) 对溶解度的影响　如果溶质分子和溶剂分子间能形成氢键，将有利于溶质分子的溶解。例如乙醇和乙醚都是有机化合物，前者能溶于水，而后者则不溶，这主要是因为乙醇分子中的羟基(—OH)和水分子形成氢键，如 CH_3—CH_2—OH…OH_2；而在乙醚分子中不具有形成氢键的条件。同样，NH_3 分子易溶于 H_2O 也是形成氢键的结果。

(3) 对生物体的影响　氢键对生物体的影响极为重要，最典型的是生物体内的 DNA。DNA 是由具有两根主链的多肽链组成，两主链间以大量的氢键连接形成螺旋状的立体构型。同时，DNA 分子的每根主链也可通过氢键使其碱基配对而复制出相同的 DNA 分子，从而使物种得以繁衍。

7.5 晶体结构

人们日常所接触的物质，不是单个原子或分子，而是由大量原子、分子组成的聚集态，即通常所熟知的气、液、固等状态。下面只着重讨论在固体中占重要地位的晶体的结构。

晶体是由在空间排列得很有规律的微粒(原子、离子、分子等)所组成的，是具有晶格结构的固体。晶体中微粒的排列按一定方式重复出现，这种性质称为晶体结构的周期性。晶体的一些特性与其微粒排列的规律性密切相关。若把晶体内部的微粒看成几何学上的点，这些点按一定规则组成的几何图形叫晶格或点阵。晶体的种类繁多，各种晶体都有它自己的晶格。但如果按晶格中的结构微粒种类和键的性质来划分，晶体可分为离子晶体、分子晶体、原子晶体和金属晶体等四种基本类型。本节简单讨论前三种类型的晶体，金属晶体将在材料与化学一章中讨论。

7.5.1 离子晶体、原子晶体和分子晶体简况

表 7.19 先给出了离子晶体、原子晶体和分子晶体从晶格节点上的微粒、微

粒间的作用力、晶体类型、熔点高低以及导电性等方面的性质。更详细的讨论将在后面进行。

表 7.19 离子晶体、原子晶体和分子晶体某些性质比较表

晶体类型	晶格节点上的微粒	微粒间的作用力	熔点	硬度	熔融时的导电性	例
离子晶体	正负、离子	静电引力	较高	较大	导电	NaCl
原子晶体	原子	共价键力	高	大	不导电	金刚石
分子晶体	分子	分子间力	低	小	不导电	干冰

7.5.2 离子晶体与离子极化

1. 离子所带电荷与离子半径对离子晶体性能的影响

在典型的离子晶体中，离子所带电荷越多、离子半径越小产生的静电场强度越大，与异号电荷离子的静电作用能也越大，离子晶体的熔点越高、硬度越大。例如，NaF 和 CaO 这两种典型的离子晶体，前者正负离子半径之和为 0.23 nm，后者为 0.231 nm，很接近。但离子所带电荷数后者比前者多，所以 CaO 的熔点(2 570 ℃)比 NaF(993 ℃)高，硬度也大(CaO 硬度为 4.5，NaF 的硬度为 2.3)。

而 MgO 与 CaO 这两种典型的离子晶体，离子所带电荷相同，但镁离子的离子半径(0.066 nm)比钙离子半径(0.099 nm)小，因此氧化镁有更高的熔点(2 852 ℃)和更大的硬度(6.0)。

2. 离子极化对离子晶体性能的影响

(1) 离子极化的产生　离子极化是离子在外电场影响下发生变形而产生诱导偶极的现象。图 7.30 给出了离子在外电场作用下的极化情况。

图 7.30(a)表明离子在未极化前其正负电荷重心是重合的，离子没有极性。在外电场作用下，正负电荷重心不重合，即产生了诱导偶极矩，如图 7.30(b)所示。实际上离子本身就带电荷，所以离子本身就可以产生电场，使带有异号电荷的相邻离子极化，见图 7.31。

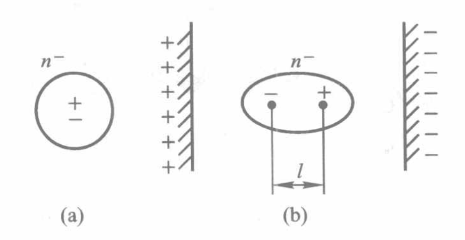


图 7.30 (a)不在电场中的离子，(b)离子在电场中的极化

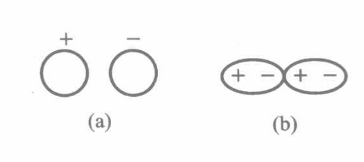


图 7.31 (a)不在电场中的正、负离子，(b)两个离子的相互极化

(2) 影响离子极化的因素　影响离子极化的因素主要是离子半径和离子电荷数。离子使其他离子(或分子)极化(变形)的能力叫做离子的极化力。一般说来,正离子的电荷数越多,离子半径越小,其极化力越强,变形性就越小;而负离子的电荷数越多,半径越大,其极化力就越弱,变形性越大。

根据上述规律,当正、负离子间发生相互极化作用时,一般说来主要是正离子的极化力引起负离子的变形。极化的结果使负离子的电子云向正离子偏移(当然正离子的电子云也向负离子偏移,但程度很小)。随着正离子极化力的增强,就产生了如图 7.32 所示的离子键逐渐向共价键过渡的情况,离子晶体也就转变成过渡型晶体,最后成为共价型晶体。随着离子极化的增强,将导致键能、晶格能增加,键长缩短,配位数降低。

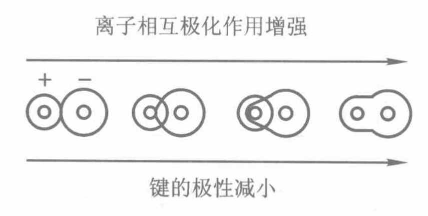


图 7.32　键型过渡示意图

应用离子极化理论可以说明,为什么本来按离子半径比,AgI 和 ZnO 晶体都应是 6 配位的 NaCl 型,而实际是 4 配位的 ZnS 型。又如 NiAs 晶体,由于强烈的极化作用,不仅使 Ni 和 As 间的键以共价键为主,而且还出现了金属键的性质,成为过渡型晶体。

应用离子极化理论,也可以说明卤化银中只有 AgF 可以溶于水,而 AgCl、AgBr 和 AgI 的溶解度显著下降的原因(读者可以自己考虑)。

7.5.3　原子晶体

原子晶体晶格结点上排列着原子,原子间通过共价键相结合。由于共价键有方向性和饱和性,所以这种晶体配位数一般比较小。

金刚石是最典型的原子晶体,其中每个碳原子通过 sp^3 杂化轨道与其他碳原子形成共价键,组成四面体,配位数是 4(见图 7.33)。

属于原子晶体的物质,单质中除金刚石外,还有可作半导体元件的单晶硅和锗,它们都是第四主族元素;在化合物中,碳化硅(SiC)、砷化镓(GaAs)和二氧化硅(SiO_2,β−方石英)等也属于原子晶体。

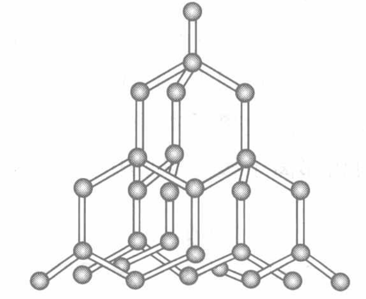


图 7.33　金刚石的晶体结构

在原子晶体中并没有独立存在的原子或分子,SiC、SiO_2 等化学式并不代表一个分子的组成,只代表晶体中各种元素原子数的比例。

因为共价键的结合力很强,所以原子晶体一般具有很高的熔点和很大的硬

度，在工业上常被选为磨料或耐火材料。尤其是金刚石，由于碳原子半径较小，共价键的强度很大，要破坏4个共价键或扭歪键角，都将受到很大阻力。所以金刚石的熔点高达3550℃，硬度也最大。原子晶体延展性很小，有脆性，由于原子晶体中没有离子，故其熔融态都不易导电，一般是电的绝缘体。但是某些原子晶体如Si、Ge、Ga和As等可作为优良的半导体材料。原子晶体在一般溶剂中都不溶。

7.5.4 分子晶体

分子晶体是由具有稳固的电子结构的原子或分子，靠范德华力结合成的晶体。在分子晶体中，它们基本保持着原来的电子结构。由满壳层电子结构的稀有气体元素，如Ne、Ar等，构成的晶体，就是典型的分子晶体。

在分子晶体的晶格结点上排列着极性或非极性分子(也包括原子)，分子间只能以分子间力或氢键相结合。因为分子间力没有方向性和饱和性，所以分子晶体都有形成密堆积的趋势，配位数可高达12。与离子晶体、原子晶体不同，在分子晶体中有独立分子(或原子)存在。如图7.34给出的二氧化碳的晶体结构，晶体中有独立存在的CO_2分子，化学式CO_2能代表分子的组成，也就是它的分子式。

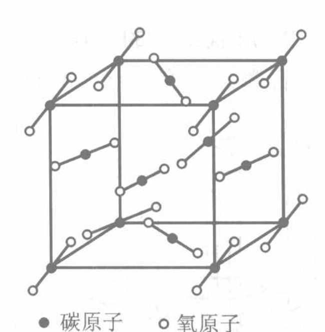


图7.34 固体CO_2的晶体结构

分子晶体粒子间的结合力较弱，故其熔点低、硬度小。由于分子晶体是由电中性的分子组成，所以固态和熔融态都不导电，是电的绝缘体。但某些分子晶体含有极性较强的共价键，能溶于水产生水合离子，因而能导电，如冰醋酸。

绝大部分有机物，稀有气体和H_2、N_2、Cl_2、Br_2、I_2、SO_2以及HCl等的晶体都是分子晶体。

7.5.5 过渡型的晶体

除了上述的几种晶体类型以外，还有一些具有链状结构和层状结构的过渡型晶体。在这些晶体中微粒间的作用力不止一种，链内和链间、层内和层间的作用力并不相同，所以又叫混合型晶体。

1. 链状结构的晶体

天然硅酸盐的基本结构单元是由一个硅原子和四个氧原子所组成的四面体。根据这种四面体的连接方式不同，可以得到各种不同的天然硅酸盐。图7.35是将各个硅氧四面体通过顶点相连排成长链硅酸盐负离子$(SiO_3)_n^{2n-}$的俯

视图(圈表示氧原子,黑点表示硅原子,虚线表示四面体,实线表示共价键)。长链是由共价键组成的,金属离子在链间起联络作用。由于长链和金属离子间的静电引力比链内的共价键弱,如果按平行于键的方向用力,晶体易开裂,石棉就具有这种结构。

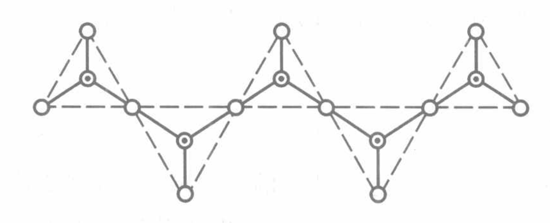


图 7.35 硅酸盐的链状结构

2. 层状结构的晶体

石墨是具有层状结构的晶体(见图 7.36)。在石墨晶体中,同一层碳原子在结合成石墨时发生 sp^2 杂化。其中每个 sp^2 杂化轨道彼此间以 σ 键结合,因此在每个碳原子周围形成 3 个 σ 键,键角 120°,形成了正六角形的平面层。这时每个碳原子还有一个垂直于 sp^2 杂化轨道未参与杂化的 2p 轨道,其中有一个 2p 电子,这种互相平行的 p 轨道可以互相重叠形成遍及整个平面层的离域 π 键(又叫大 π 键)。由于大 π 键的离域性,电子能在每层平面方向移动,使石墨具有良好的导电、导热性能。又由于石墨晶体的层和层之间距离较远,靠分子间力联系起来,因此它们之间的结合是较弱的,所以层与层之间易于滑动,工业上常用做润滑剂。

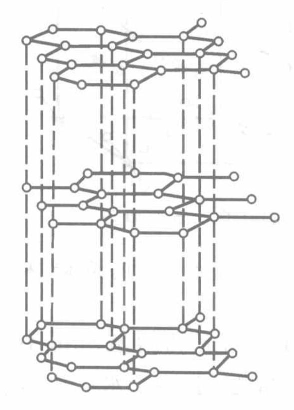


图 7.36 石墨的层状结构

石墨结构转变成金刚石结构,其实质就是使石墨中各碳原子的三个 sp^2 杂化轨道和一个 2p 轨道相互成键,转化为以四个 sp^3 杂化轨道相互成键,这一般是在高温、高压下来实现。

7.5.6 晶体缺陷

前面讲的晶体结构都是理想结构,这种结构只有在特殊条件下才能得到(如在卫星或宇宙飞船中失重条件下生长)。而在实际生长晶体时,由于生长条件的波动和外界条件的干扰,长出的真实晶体总是具有缺陷的。缺陷本身具有不利的一面,但也有其有利的一面。这些缺陷对于晶体的化学性质影响较小,而对于许多物理性质(如电性、磁性、光学性能以及机械性能等)常常起决定性作用。所以缺陷对晶体的利用有着重要意义。

从几何的角度看，结构缺陷有点缺陷、线缺陷和面缺陷三种，其中以点缺陷最为普遍也最重要。下面我们就简单介绍点缺陷。

点缺陷是指在完整晶体中个别离子或原子的排列受到破坏而产生的缺陷，包括空位、间隙原子、错位原子和杂质原子等。图 7.37 中 a 处按晶体周期性排布应该出现原子的地方没有原子，形成了空位；b 为杂质原子，即一种原子被另一种原子置换；c 处间隙位置被外来原子占据。

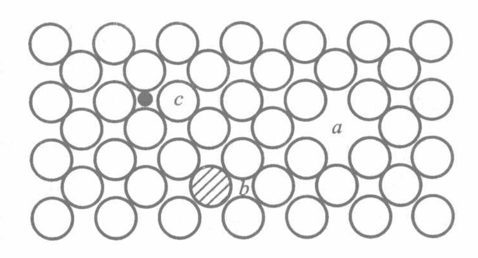


图 7.37 几种常见的点缺陷

1. 本征缺陷

本征缺陷是由于晶体中晶格结点上的微粒热涨落所致，这种缺陷从本质上讲是不可避免的。它有两种基本类型：肖特基(Schottky)和弗仑克尔(Frenkel)缺陷。

原子脱离正常晶格的结点位置移到晶体表面的正常位置，在原结点位置上留下空位，则称为肖特基缺陷。肖特基缺陷包含有原子空位(对金属晶体)或者离子空位(对离子晶体)，离子空位是阴离子和阳离子按化学计量比同时空位。例如，在 NaCl 晶体中，Na^+ 和 Cl^- 离子的空位数相等，如图 7.38 所示。

原子脱离正常晶格的结点位置移动到晶格中的间隙位置，形成一个空位和一个间隙原子，则称为弗仑克尔缺陷。这种缺陷最常发生在阳离子半径远小于阴离子半径或晶体结构空隙较大的离子晶体中。例如，在 AgBr 晶体中，Ag^+ 半径比 Br^- 半径小得较多，Ag^+ 移到晶格间隙处而产生空位，如图 7.39 所示。又如 CaF_2 晶体，因为有大的空隙结构使 Ca^{2+} 离子易进入间隙而形成弗仑克尔缺陷。

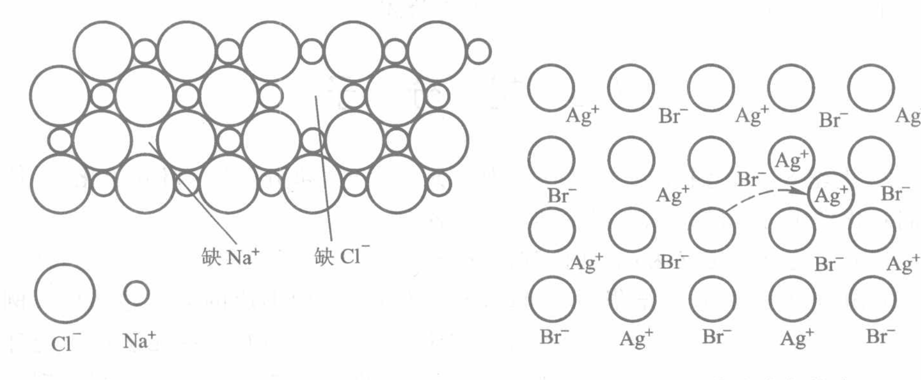


图 7.38 肖脱基缺陷

图 7.39 弗仑克尔缺陷

上述两种缺陷能产生在所有的晶体中。

2. 杂质缺陷

杂质缺陷是由于杂质进入晶体后所引起的缺陷。这种缺陷也有两种类型：间隙式和取代式。间隙式缺陷一般发生在外加杂质离子(或原子)半径较小的情况下。如 C 或 N 原子进入金属晶体的间隙中，形成填充型合金等杂质缺陷。取代式缺陷通常发生在外加杂质离子(或原子)的电负性和半径与组成晶体的离子(或原子)相差不大、可以互相取代的情况下。例如，GaAs 晶体中加入 Si 杂质原子，则 Si 既可以取代 Ga 的位置，又可以取代 As 的位置。杂质的加入往往能大大改变晶体的性质，如强度、磁性、电性能以及光学性能等。如在非线性光学晶体 $LiNbO_3$ 中加入少量 MgO，可明显提高其抗光折变性能；而如果加入少量 Fe，则可提高其光折变性能。

3. 非整比化合物

有些缺陷使得化合物中各原子的相对数目不能是简单的整数比，这类化合物称为非整比化合物。

例如 NaCl 晶体在钠蒸气中加热，金属含量比理论值高出万分之一，形成非整比化合物 $Na_{1+\delta}Cl$，δ 远小于 1。Na 原子电离成 Na^+ 后，在晶体中产生相应数量的负离子空位，由 Na 原子电离产生的电子落入负离子空位形成色心。该电子于周围的正离子的势场中，具有一系列的能级，从一个能级跃迁到另一个能级所需要的能量刚好处在可见光区，因此 NaCl 晶体呈现浅黄色。

近年来，随着固体化学研究工作的深入，出现了一系列具有重要用途的非整比化合物。其中的高温超导体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 就是这类具有二价和三价铜的混合价态的非整比化合物。研究这类非整比化合物的组成、结构、价态、自旋状态与性能，对探索新型的无机功能材料是很重要的。

除了点缺陷以外，晶体的线、面、体缺陷都是与晶体的生长与热处理等条件有关的在较大范围内的生长缺陷，这里不再赘述。

7.6 超 分 子

20 世纪 80 年代末兴起的以分子为组元结合成“超分子”的超分子化学，使人们对化学中分子的认识变得更加全面和深刻。

超分子化学被定义为：非共价键的化学，或分子自组织和分子间键的化学。它研究由于分子间力(范德华力、氢键和疏水作用等)而形成的分子超结构。例如稀有气体和某些溶剂分子形成的有确定组成的溶剂化物，某些无法用价键理论解释的由分子直接生成的配合物等，都是传统的分子定义所难以包含的，现在可以把它们归入“超分子”之列。

多个分子通过氢键和范德华力等非化学键力的弱相互作用，自动结合成有

序有组织的分子缔合体称为超分子。在外加条件下，可发生超分子单元的自组织和自装配，从而产生超分子系统，甚至形成分子器件(见图 7.40)。这种系统具有特异的性能，包括信息的识别、变换、传递、存储、检测和放大等。因此超分子化学研究的是超分子单元的形成、超分子系统的有序性质和特定功能等。

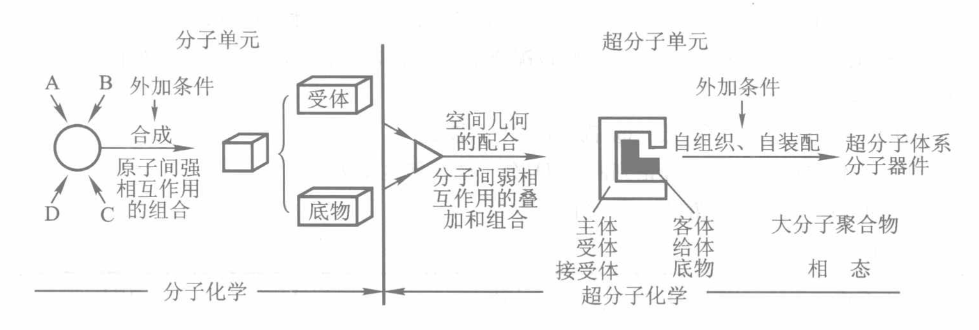


图 7.40 分子和超分子化学的相互关系

超分子化学是新的化学领域，它的出现提醒人们不应该仅仅停留在对单个分子及其相关性质与功能的研究上，还应从分子单元水平上来探讨物质世界，这必将导致发现更高层次的具有特殊结构、性质和功能的物质而造福人类。

思考题与习题

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 所谓杂化轨道是指在形成分子时，同一原子中能量相近的原子轨道重新组合形成的新的原子轨道。

(2) 原子在形成分子时，原子轨道重叠越多形成的化学键越牢固，因此原子轨道相互重叠时，总是沿着重叠最多的方向进行，因此共价键有方向性。

(3) 同号原子轨道的重叠才叫对称性匹配，而一半同号，一半异号原子轨道的重叠是对称性不匹配。

(4) 只有成键分子轨道才是真正的分子轨道，反键的分子轨道不能描述分子中电子的运动状态。

(5) 键无极性则分子一定无极性，键有极性而分子不一定有极性，这主要看分子有无对称性。

(6) 极性分子间同时存在色散力、诱导力和取向力，而且都是以取向力为主。

*(7) 如果一个分子只有一个旋转轴和过该轴的镜面，则它必然是极性分子。

(8) 肖特基缺陷与弗仑克尔缺陷都是本征缺陷，而弗仑克尔缺陷最常发生在阳离子半径远小于阴离子半径或晶体结构空隙较大的离子晶体中。

(9) 所谓超分子化学就是非共价键的化学，或分子自组织和分子间键的化学。它研究由于分子间力(范德华力、氢键和疏水作用等)而形成的分子超结构。

2. 选择题(将正确答案的标号填入空格内,正确答案可以不止一个):

(1) 所谓等性杂化是指____。

① 不同原子同一类型的原子轨道的杂化

② 同一原子同一类型的原子轨道的杂化

③ 参与杂化的原子轨道在每个杂化轨道中的贡献相等的杂化

(2) 已知 Fe^{2+} 的电子成对能 P 为 15 000 cm^{-1},以 CN^- 为配体组成 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 时,中心离子 d 轨道的分裂能为 33 000 cm^{-1},则该配离子的未成对电子数是____,该配离子是____自旋,属____轨型。

① 1 ② 4 ③ 0 ④ 低 ⑤ 高 ⑥ 外 ⑦ 内

(3) 用价层电子对互斥理论判断,SiH_4 分子的几何构型为____。

① 四面体 ② 四方角锥 ③ 平面正方形

3. 填充下表:

分子式	BeH_2	BBr_3	SiH_4	PH_3
分子几何构型 杂化类型	直线形	平面正三角形	正四面体	三角锥

4. 指出下列分子中碳原子所采用的杂化类型,以及每种分子中有几个 π 键?

(1) CH_4 (2) C_2H_4 (3) C_2H_2 (4) $H_3C—OH$

5. 指出 $H_3C—C(=O)—C(H)=C(H)—CH_3$ 分子中各个碳原子的杂化类型。

6. 试确定下列分子中哪些是极性分子,哪些是非极性分子?

CH_3Cl CCl_4 H_2S PCl_3 $BeCl_2$

7. 写出 H_2、He_2^+、He_2、Be_2 的分子轨道表示式,比较它们的相对稳定性,并说明原因。

8. 在 50 km 以上高空,由于紫外线辐射使 N_2 电离成 N_2^+,试写出后者的分子轨道表示式,并指出其键级、磁性与稳定性(与 N_2 比较)。

9. 填充下表:

物质	KBr	I_2	CS_2	MgO	NH_3
离子键或共价键 极性共价键或非极性共价键 离子型化合物、极性分子或非极性分子					

10. 填充下表:

物质	晶格节点上的微粒	晶格节点上微粒间的作用力	晶体类型	预测熔点高或低	熔融时的导电性好或差
NaCl N_2 SiC NH_3					

11. 填充题：

(1) ⅦA 主族元素的单质，常温时 F_2、Cl_2 是气体，Br_2 为液体，I_2 为固体，这是因为____。

(2) C 和 Si 是同族元素，但常温下 CO_2 是气体，SiO_2 是固体，这是因为____。

(3) 金刚石与石墨都是由碳组成的，但它们的导电性与导热性差别很大，这是因为____。

(4) 离子极化作用的结果，是使化合物的键型由________键向________键转化，这将导致键能________，键长________，配位数________。

(5) 某元素 A 处于周期表第二周期，其原子的最外电子层有 4 个电子，则该元素属于第________族，________区，由该元素组成的同核双原子分子的分子轨道表达式为________________，分子中未成对电子数有________个，是________磁性物质，键级为________，该元素原子与 H 组成化合物 AH_4 时，A 原子是以________杂化轨道与氢原子 1s 原子轨道成键，AH_4 分子的几何形状为________。

第八章　表面化学

表面现象无所不在，无处不有，而且作用之大有时令人吃惊（可举出若干例子加以说明）。

［演示实验］

自制一实验装置。在一块木板上挖一小孔，塞以单孔胶塞用来固定玻璃漏斗，漏斗旁适宜的位置放一燃着的蜡烛，漏斗中放少许干面粉。在木板上扣一个硬纸盒，玻璃漏斗上连一软管，而后通过软管轻轻往里吹气，观察现象（当面粉均匀地弥散于纸盒中时，就会发生爆炸）。

表面化学是在原子或分子水平上研究两相界面上所发生的化学过程的一门边缘学科。随着化学学科的发展，表面化学已成为一门独立的学科，并以惊人的速度发展。表面化学与许多工业领域密切相关，在生产实践中，利用物质所产生的表面现象来提高产品质量和生产效率的实例屡见不鲜。例如，化学热处理工艺中的渗碳、渗氮、渗金属等过程，就是利用钢件表面能吸附新生态的碳、氮及金属原子，然后通过扩散渗入钢件的表面，从而改变钢件表层的化学成分、显微组织及性能。在一般的焊接过程中必须用适当的焊药，就是为了使熔融金属能很好地润湿被焊金属的表面和去掉金属表面的氧化膜。在许多二元合金中，如 $Ag^{*}-Au$、$Au^{*}-Ni$、$Cu^{*}-Ni$（带 * 号元素的表面浓度大于体相浓度）等，表面组成结构皆不同于体相。以 $Cu^{*}-Ni$ 合金为例，在体相中 Cu 的平均含量是 5%，而在表面可达 50%。这就解释了为什么在 Ni 催化剂中加入少量 Cu 就会使其催化活性大大降低这一问题。可见，不能用体相研究代替表面的研究。通过上面的例子，我们可以看出研究表面现象的重要性。为了了解生产过程中一些表面现象的本质，能动地改进生产工艺，我们必须首先认识产生表面现象的内因及外因，并掌握内因与外因之间的联系，这样才能有效地利用物质的表面现象去设计改进生产工艺，提高产品质量，保证生产效果。

8.1　表面吉布斯函数与表面张力

界面是两相的交界面（如固－液、液－液、固－固相界面。请思考有无气－气相界面），其中一相为气相的界面称为表面。相是指物理性质和化学性质完全相

同的均匀部分。一切表面现象都产生在物质的相界面上。表面这一概念，确切地说，是指物体与空气或与本身蒸气的接触面，如液－气、固－气的表面。应该说，本章涉及的内容主要是界面上所发生的现象，但由于习惯，一般仍统称为表面现象。表面现象是相界面结构的反映，因而应该从物质的界面分子与内部分子所处的不同状态来分析。

8.1.1 表面状态与表面分子的特性

现以液体和空气相接触的情况为例来说明。液体表面分子和内部分子的处境不同。在液体内部的分子，周围分子对它的吸引力是相等的，彼此互相抵消，其所受的合力等于零，如图 8.1 所示。而处在表面的分子则不同，液体内部分子对它的吸引力大于外部气体分子对它的吸引力，所受的合力就不等于零。表面层分子受到内部分子的一种垂直向内的拉力，因此表面分子的引力场是不饱和的。正是因为液体表面分子受到了内部分子的拉力，而力求进入液体内部，因而液面如同紧张的橡皮膜一样有自动缩小的趋向，这就是水滴、汞滴通常呈现球形的原因。

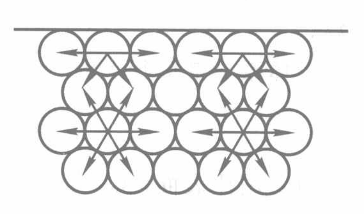


图 8.1　气液两相界面

8.1.2 表面吉布斯函数与表面张力

1. 表面吉布斯函数

由于表面层分子总是受到一个垂直向内的拉力，力图把表面分子拉到内部，以缩小表面积。因此，在这种不均衡的力场中，表面分子要能“安然”地处于表面，必须具有能够克服内部这种拉力的能量，否则就会被拉到液体内部去。同样道理，若把一个分子从内部移到表面来（增大表面积），就要克服内部分子的拉力而做功。这种在形成新表面过程中所需环境对体系做的功，称为表面功，这也是热力学中所提到的非体积功 $W_{非}$ 的一种。由热力学可知：在等温等压条件下，$\Delta G=W_{非,\max}$，即在形成新表面的过程中所需的表面功，应等于体系吉布斯函数的增加，这一增加是由体系表面积的增大所引起的，所以称为表面吉布斯函数，用 $G_{表}$ 表示，其单位为 $\mathrm{J \cdot m^{-2}}$。设 σ 为在指定温度和压力条件下增加单位表面积时表面吉布斯函数的增加，称为比表面吉布斯函数，其单位为 $\mathrm{J \cdot m^{-2}}$，则当增加表面积为 $A(\mathrm{m^2})$ 时，所需的功为

$$W'_{非}=\sigma A$$

此功移给表面分子，即为表面吉布斯函数：

$$G_{表}=\sigma A \tag{8.1}$$

例如，我们将大块石灰石打成小碎块，石灰石的表面积增加了，是我们做功(用锤子打)让它增加的(还有部分消耗在其他能量上，如热损失等)。吹气使肥皂泡长大，也是做功增加表面积的情况。

表面吉布斯函数或比表面吉布斯函数是物质的一种性质，如同密度、相对密度、热力学能、焓等性质一样。物体的吉布斯函数等于表面吉布斯函数和内部吉布斯函数之和：

$$G=G_{内}+G_{表} \tag{8.2}$$

当物体分散度小时

$$G_{表}\rightarrow 0\text{，则 }G=G_{内} \tag{8.3}$$

所以内部吉布斯函数实际上就是表面吉布斯函数($G_{表}$)可忽略不计时的吉布斯函数。

当体系分散度很大时，表面吉布斯函数 $G_{表}$ 不能忽略。

$$G=G_{内}+G_{表}=G_{内}+\sigma A \tag{8.4}$$

通常用比表面(A_0)表示多相分散体系的分散程度，其定义为

$$A_0=\frac{A}{V}$$

式中，A 表示体积为 V 的物质所具有的表面积，其数值随着分散粒子的变小而迅速增加。当把边长为 10^{-2}m 的立方体逐渐分割成不同尺寸的小立方体时，比表面和总表面积将要增大，详见表 8.1。

表 8.1 立方体微粒分裂时比表面、总表面积的变化

立方体边长/m	微粒数	比表面 A_0/m^{-1}	总表面积 A/m^2
1×10^{-2}	1	6×10^{2}	6×10^{-4}
1×10^{-3}	10^{3}	6×10^{3}	6×10^{-3}
1×10^{-4}	10^{6}	6×10^{4}	6×10^{-2}
1×10^{-5}	10^{9}	6×10^{5}	6×10^{-1}
1×10^{-6}	12^{12}	6×10^{6}	6
1×10^{-7}	10^{15}	6×10^{7}	6×10
1×10^{-8}	10^{18}	6×10^{8}	6×10^{2}
1×10^{-9}	10^{21}	6×10^{9}	6×10^{3}

由表可见，对一定量的物质来说，分散度愈大，表面积就愈大；表面上分子愈多，表面吉布斯函数也就愈大。

例如，在一杯水中任意取 1 g 水形成球形时，其球面积($=4\pi r^2$)为4.85×

10^{-4} m^2，相应的表面吉布斯函数增加为 3.34×10^{-5} J，这是一个很小的数值。当这 1 g 水分散成半径为 10^{-9} m 的微小液滴时，总面积可达3×10^{3} m^2，其表面吉布斯函数约增至 220 J，几乎比 1 g 球形水滴的表面吉布斯函数大 600 余万倍。因此对于颗粒很细或多孔的物质来说，其表面积很大，必须考虑到表面吉布斯函数，否则许多现象就无法理解。具体事例将在以下各节进行讨论。

由式(8.1)可知，表面吉布斯函数是由比表面吉布斯函数和物体的总表面积来决定的，物体的总表面积可通过测量或计算而得，那么，比表面吉布斯函数又用什么来度量呢？这就引出了表面张力。

2. 表面张力

(1) 什么是表面张力　表面张力是由作用在液体表面或固体表面上的收缩力引起的。现以液体为例来说明，当液体与其饱和蒸气或空气接触时，由于表面分子受到指向液体内部的引力，液面有尽量收缩的倾向。如图 8.2 所示，金属框垂直浸入肥皂液中，要增加液体表面积 A，金属框必须在 F 力的作用下移动距离 Δx。移动时外界对液体做的功为 $W'=F\Delta x$。同时金属框中液膜的两面形成新的液面。则

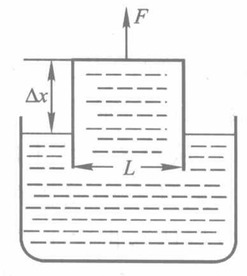


图 8.2　做表面功示意图

$$A=2\Delta xL$$

$$F\Delta x=W'=\sigma A=\sigma 2\Delta xL$$

$$F=2L\sigma$$

$$\sigma=\frac{F}{2L}=\frac{\text{力}}{\text{总长}} \tag{8.5}$$

σ 为垂直作用于液体表面单位长度边界线上与液面相切的收缩力，称为表面张力，单位是牛顿•米$^{-1}$($N\cdot m^{-1}$)。

上式表明，表面张力在数值上等于扩大单位表面积所做之功，即等于比表面吉布斯函数。表面张力和比表面吉布斯函数是同一物理量，只不过是从不同的角度观察，前者是从“力”的角度，后者是从“能量”的角度，二者虽然单位不同，但其量刚是一致的。

$$J\cdot m^{-2}=(N\cdot m)m^{-2}=N\cdot m^{-1}$$

显然完全可用表面张力度量比表面吉布斯函数的大小。因此单位面积的表面吉布斯函数，一方面表示生成 1 m^2新表面所消耗的功，另一方面也表示垂直作用在液体表面上单位长度边界上的力，所以又称为表面张力。

表面张力的存在，可通过下述实验来证明。图 8.3 是一个金属框 $ABCD$ 和一个自由滑动的金属丝 MN。将金属框中 MN 右边的肥皂膜破坏，则 MN 左侧

的皂膜自动收缩，使金属丝 MN 向左移动，这个现象就是由于表面张力的存在而引起的。

该实验说明表面张力是沿着液面和液面相切并使液面缩小的一种力。如果液面是水平的，表面张力也是水平的；如果液面是弯曲的，那么表面张力的方向就是这个曲面的切线方向。

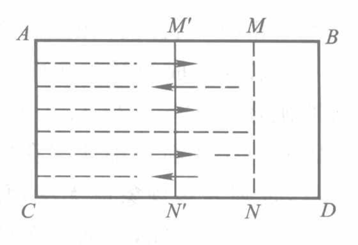


图 8.3 液体表面张力

(2) 影响表面张力的因素 表面张力是物质的一种性质，它与物质的温度、压力、组成以及共存的另一相物质的性质均有关系。

表面张力的大小决定于界面分子受内相分子的引力与受外相分子的引力之差，界面分子受两相分子的引力相差越大，表面张力就越大。一般情况下，气-液相分子间的引力比液体分子间的引力小得多，因此表面张力的大小基本上由液体分子、原子、离子间的引力来决定，即随着液体质点间作用力的增加而增加。从表 8.2 给出的一些纯液体的表面张力数据可以看出，就物质结构来看，一般具有金属键的物质（银、铜等），表面张力最大，其次是离子键物质（FeO 熔体），再次是极性共价键物质（水），最小的是弱极性或非极性共价键物质（单质氯、乙醚），可见表面张力因物质结构不同而不同。另外，表面张力还与表面接触的第二相物质有关，如果与它接触的另一相为其他物质时，则因为另一相中其他物质的分子对液体表面层分子的作用力与原液体本身的饱和蒸气分子对表面层分子的作用力不同，表面张力也随之发生变化。参阅表 8.3。

表 8.2 某些物质在液态时的表面张力

物质	T/K	$\sigma/(10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}})$
Cl_2	−243	25.53
$(C_2H_5)_2O$	298	26.43
H_2O	293	72.80
NaCl	1076	113.8
LiCl	887	137.8
Na_2SiO_3	1273	250
FeO	1700	482
Al_2O_3	2353	700
Ag	1373	878.5
Cu	1356	1300
Pt	2046.5	1800

表 8.3 293 K 下 H_2O 和 Hg 的表面张力因第二相改变的情况

第一相	第二相	$\sigma_{12}/(10^{-3}\ N\cdot m^{-1})$
Hg	本身蒸气	486.5
Hg	酒精	389
Hg	苯	357
H_2O	本身蒸汽	72.8
H_2O	苯	35
H_2O	戊醇	4.42
H_2O	丁醇	1.76

表面张力一般都是随温度的升高而降低的(见表 8.4)。因为温度升高引起液体的体积膨胀,密度降低,分子间距离增加,质点间作用力减弱;同时共存蒸气的密度增加,相对于低温来说,表面层分子所受液体内部分子吸引力减少,受蒸气分子的引力增加,造成表面张力降低。但也有少数物质(如镉、铁、铜和合金以及某些硅酸盐等)的表面张力随温度的升高而增大。这种现象由于影响因素复杂,尚未获得统一完善的解释。

表 8.4 不同温度下水的表面张力

温度 T/K	273	293	313	333	353	373
$\sigma/(10^{-3}\ N\cdot m^{-1})$	75.64	72.80	69.56	66.18	62.61	58.8

除液-气、固-气这种与气相接触的表面张力以外,其他相界面如液-液、液-固、固-固界面也存在界面张力,到目前为止,界面张力虽可测定,但还不够可靠。固-气间的表面张力至今无法测定,只能由间接方式计算得到。

表面张力是反映表面分子特殊性的一个宏观可测的物理量,它既然和热力学状态函数(表面吉布斯函数)建立了联系,就有可能以热力学中的共性来分析和研究,从而使我们对表面或相界面中的各种现象的认识更加深入一步。

8.1.3 表面现象与表面吉布斯函数

同一质量的物质,分散度(A_0)越大,表面吉布斯函数越大,体系具有的总吉布斯函数也越大。根据吉布斯函数最小原理可知,体系吉布斯函数越大,体系越不稳定,将自动向减小吉布斯函数的方向变化($\Delta G<0$,自发),即物质自动地向表面积减少或表面张力减少的方向变化,同时放出能量,使体系处于稳定状态。可见,分散度大的体系是热力学不稳定体系,它可通过下述三种方式自发地使体系处于稳定状态。

(1) 缩小表面积　当 σ 一定,$\Delta A<0$ 时,为自发过程。也就是说,在表面张

力不变或不可变时，为了降低体系的吉布斯函数，体系将尽量缩小其表面积，使之趋向于稳定状态。

雨滴之所以是球状的，就是因为一定量的物质以球形表面积为最小。而雨水在空气中的表面张力是不变的，所以体系只有靠缩小表面积使其吉布斯函数降低，以达到稳定状态。又如结晶过程，过热或保温时间过长都会引起晶粒的粗大。晶粒长大的过程也就是晶粒界面缩小的过程，即是 $\Delta G<0$ 的自发过程。

(2) 降低表面张力　A 不变，$\Delta\sigma<0$ 时，$\Delta G<0$，也为自发过程。就是说，当物质的表面积不变或不允许变时，体系将力图降低其表面张力使吉布斯函数降低。这便是物质表面具有吸附现象的原因。

(3) 表面张力和表面积同时变化　体系通过 σ 及 A 的变化而使其表面吉布斯函数降低($\Delta G<0$)，润湿现象即属此类。

8.2 吸附作用

8.2.1 吸附现象及其本质

吸附是指物质的界面吸引了周围介质的质点使其暂时停留的现象。能把周围介质吸引在自己表面上的物质叫吸附剂，被吸附剂吸附的物质叫吸附物，常用的固体吸附剂有活性炭、硅胶、活性氧化铝等。

固体之所以具有把气体分子(或液体分子)吸附到自己表面上来的能力，是因为固体表面的质点也和液体表面一样，处于力场不平衡的状态，存在剩余引力，或者说表面层分子具有过剩的表面吉布斯函数，可以吸引那些能降低其表面吉布斯函数的气体或物质。例如，活性炭表面吸引了乙醚分子或醋酸分子后，使得固体表面分子除受内部分子的引力外，又增加了吸附质与吸附剂分子之间的引力，这是两种方向相反的力，结果使得表面分子受内部分子的拉力减弱，固体吸附剂的表面张力下降，表面吉布斯函数降低。这是一个自发过程，因此固体能吸附其他物质。

$$\Delta G_{表}=A\Delta\sigma \quad 吸附结果\ \Delta\sigma<0$$

则

$$\Delta G_{表}<0 \quad 自发过程$$

显然，当气体分子被吸附在固体表面时，气体分子由在原来的三维空间中运动，变为限制在二维空间运动，混乱度降低，因而过程的熵值减小，即 $\Delta S<0$，则 $-T\Delta S>0$。因吸附过程是自发过程，$\Delta G<0$，根据吉布斯方程 $\Delta G=\Delta H-$

$T\Delta S$，必然是 $\Delta H<0$，这说明等温吸附过程是放热过程，事实也正是如此。

应该指出，被吸附在吸附剂表面的吸附物，并非静止不动，由于分子的热运动、气体分子的碰撞还会离开吸附剂表面，重新回到周围的介质中去，这种现象叫解吸。因此吸附和解吸实际上是一个可逆过程，最后必然达到平衡，具体可用下式表示：

$$\text{自由分子} \underset{\text{解吸}}{\overset{\text{吸附}}{\rightleftharpoons}} \text{被吸附分子(或离子)} + \text{吸附热}$$

吸附力的本质除了分子间吸引力外，还有吸附物与吸附剂之间形成的化学键力（离子键、共价键、配位键）。例如，高温下氢被镍吸附时，金属镍和氢原子共有一个电子，形成化学键。按吸附剂和吸附物作用本质的不同，吸附可分为物理吸附和化学吸附。

8.2.2 物理吸附与化学吸附

1. 物理吸附

物理吸附是由分子间引力产生的，无吸附活化能，相对进行得比较容易，没有选择性，任何固体可以吸附任何气体，但吸附量会因吸附剂及吸附物的种类而相差很多，通常越易液化的气体越易被吸附，吸附量就大，而对难液化的气体吸附量就小，具体见表 8.5。物理吸附可形成单分子或多分子的吸附层。但一般是多分子吸附层。由于气体的吸附可看作气体在固体表面的凝聚，故吸附热的数值与气体的液化热相近（一般是凝结热的 1～2 倍），见表 8.6。例如60 ℃时，水在硅胶上的吸附热为 46 $kJ\cdot mol^{-1}$，水的液化热为 42.2 $kJ\cdot mol^{-1}$；25 ℃时，水在氧化铝上的吸附热为 44.7 $kJ\cdot mol^{-1}$，水的液化热为 43.9 $kJ\cdot mol^{-1}$。此类吸附的吸附速率和解吸速率都很快，但一般不受温度的影响，且不发生化学反应，不需要活化能，因此在低温下就能较快地进行。由于吸附是放热过程，故温度升高对吸附不利，而对解吸有利。例如，织物表面能吸附有色物质而呈现颜色，但在热水中易褪色，就是因为温度升高时发生解吸的缘故。

表 8.5 1 kg 活性炭* 对不同气体的吸附量(298 K，101.325 kPa)

气体	$COCl_2$	SO_2	Cl_2	NH_3	H_2S	HCl	CO_2	CH_4	CO	O_2	N_2	H_2
吸附量/($cm^3\cdot g^{-1}$)	440	380	235	181	99	72	48	16.2	9.3	8	8.0	4.7
沸点/K	281	263	240	229.3	211	190	195	109	83	91	78	21
临界温度/K	456	430	417	405	373	325	304	190	133	154	126	33

* 所用活性炭为北京产 QJ－20 活性炭

表 8.6 各种气体在不同物质上的吸附热与凝结热

吸附剂	气体	温度 T / K	吸附量 / $mol \cdot g^{-1}$	吸附热 / $kJ \cdot mol^{-1}$	凝结热 / $kJ \cdot mol^{-1}$
木炭	CO_2	273	2.3	29.26	16.72
	C_2H_2	273	2.5	28.8	16.30
	SO_2	273	2.35	35.9	24.45
	C_2H_5Cl	273	6.7	51.40	27.59
	C_2H_4	273	2.25	26.75	14.00
硅胶	SO_2	273	3.6	13.38	24.45
	H_2O	333	6.4	46.0	42.22
氧化铝	H_2O	298	2.1	44.7	43.90
	CCl_4	298	0.40	46.82	32.41
	C_6H_6	298	0.385	46.82	32.85

2. 化学吸附

化学吸附与物理吸附不同，吸附剂和吸附物之间具有选择性，两者间有某种化学作用的可能性时才能发生化学吸附。化学吸附有吸附活化能，所以一般易在高温下进行，且吸附热的数值很大（$>42\ kJ \cdot mol^{-1}$），与化学反应热的数量级相同。由于吸附剂和吸附物形成化学键，因此化学吸附只形成单分子吸附层，而且这类吸附是不可逆的。

例如，氢在钨或镍上能发生化学吸附，但在铝或铜上却不能。化学吸附与气体是否易液化无关，而与气体和固体表面化合的趋势大小密切相关。

物理吸附和化学吸附往往同时发生，故它们的界限难以严格区分。例如，镍吸附氢，在低温时发生物理吸附，升高温度物理吸附减弱，温度升高到某一程度，既存在物理吸附又存在化学吸附，到高温时主要发生化学吸附。当金属钨吸附氧时，物理吸附（吸附 O_2）和化学吸附（吸附 O）是同时存在的。从表 8.7 可以看出两类吸附的联系和区别。

表 8.7 物理吸附与化学吸附的对照

各种特性	物理吸附	化学吸附
吸附力	分子间力	化学键力
吸附热	较小，近于液化热	较大，近于反应热
选择性	无选择性	有选择性
吸附层	单分子层或多分子层	单分子层
吸附速率	较快，无吸附活化能，不受温度影响	较慢，有吸附活化能，随温度升高而速率加快
吸附稳定性	不稳定，易解吸	比较稳定，不易解吸

8.2.3 影响吸附作用的因素

吸附剂吸附作用的强弱，首先决定于吸附剂与吸附物的性质。一般来说，极性吸附剂（硅胶，活性氧化铝）吸附极性物质的能力强，如硅胶易除去空气中的水分；而非极性吸附剂易吸附非极性的物质，如木炭是非极性吸附剂，因而吸附乙醇的能力就比吸附苯的能力差。

吸附既然在界面上进行，那么吸附剂粉碎得越小，即分散度越大，具有的孔腔、裂缝越多，吸附剂的表面积越大，吸附剂的吸附能力就越强。所以吸附剂大多是多孔的海绵状物质。

由于吸附作用都是放热的，所以只要吸附已经达到平衡，升高温度无论对物理吸附还是化学吸附，吸附量都会降低。但是由于化学吸附在低温时往往未达到平衡，而升高温度会使吸附速率加快，所以对于化学吸附在低温时常会出现吸附量随温度升高而增加的情况。直到真正达到平衡后，吸附量才又随温度的升高而下降。图 8.4 所示 CO 在铂上的吸附等压线（吸附量与温度的关系曲线）很好地表明了上述情况：在低温下为物理吸附，其吸附量随着温度的升高而降低；在 173～273 K 之间由于开始发生化学吸附但未达到平衡，故吸附量开始随温度的升高而增加；在 273 K 以上化学吸附已达到平衡，吸附量开始随温度的升高而下降。

当吸附物为气体时，吸附量与吸附物气体的压力有关。通常在恒温条件下，当气体压力较低时，吸附量随气体压力的增加而直线上升。压力继续增大时吸附量增加的程度逐渐减小，最后达到定值，这时吸附达到最大值，即达到饱和程度，这意味着吸附剂表面全被气体分子盖住，不能再进行吸附了，如图 8.5 所示。

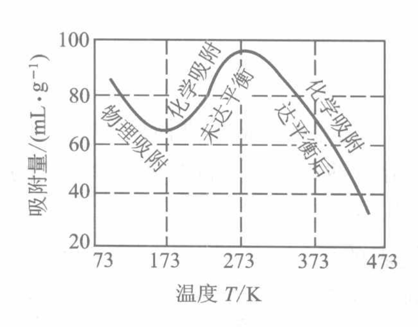


图 8.4 CO 在铂上的吸附等压线

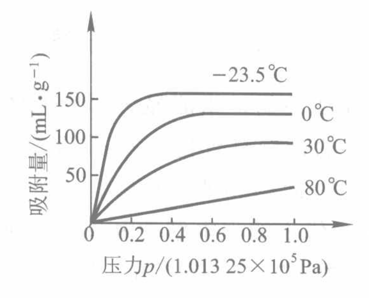


图 8.5 NH_3 在活性炭上的吸附等温线

8.2.4 吸附剂的应用

吸附在生产和科学实验中有着重要作用。如固体催化剂是一种良好的吸附

剂，它能加快反应速率的原因，不仅仅是由于吸附了吸附物后使其在表面上浓度增大，更主要的是吸附物被吸附时，为了适应催化剂表面上原子一定的空间排列，导致了分子的变形和化学键的减弱，从而增加了化学活泼性，降低了活化能，大大地加快了反应速率。例如 Fe 对 CO 的析碳反应所起的催化作用：

$$2CO \xlongequal{Fe} CO_2 + C$$

CO 分子中，C—O 原子间距离为 0.115 nm，比 Fe—Fe 的 0.228 nm 小 1 倍。CO 被铁吸附后，C—O 间距要增大，分子发生变形，化学键减弱，增加了化学活泼性，当其他 CO 分子碰撞这个 CO 分子时就发生析碳反应。Fe 催化 CO 析碳反应的机理用化学反应式表示如下：

$$Fe + CO \xlongequal{} Fe\cdot CO_{吸附}$$
$$Fe\cdot CO + CO \xlongequal{} Fe\cdot C + CO_2\uparrow$$

又如金属吸附溶液里的氧，增加了被吸附氧的化学活泼性，这是加速吸氧腐蚀的原因之一。

分子筛是一种新型高效能、高选择性的固体吸附剂，它能将大小不同的分子进行筛分。利用分子筛吸附法可以制取高纯度的氧气。日本化学家富井千一（诺贝尔奖获得者）曾合成了富氧膜分子筛，期望应用于医学等领域。吸附剂还常用于生产过程中气体的净化和干燥。在制糖、石油制品和制药等生产过程中，溶液的澄清与去色等也广泛应用各种吸附剂。

8.3 表面活性剂

8.3.1 表面活性剂及其分类

表面活性剂是指能显著降低液体表面（或界面）张力的物质（如图 8.6 曲线 C 所代表的长链有机化合物：肥皂、高级脂肪酸盐等）。而能使液体表面张力升高或略为降低的物质，称为非表面活性剂（图 8.6 曲线 A 所代表的强电解质和曲线 B 所代表的低级脂肪酸等物质）。必须指出，表面活性剂是对某一特定液体而言的。例如，醇类是水的表面活性剂，但不是铁液的表面活性剂。因此在研究表面活性剂时，必须指明是什么溶剂。本书所讨论的表面活性剂，都是以水为溶剂的表面活性剂。

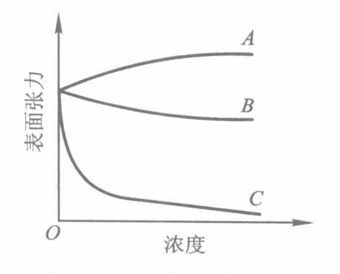


图 8.6 表面张力与浓度的关系曲线

表面活性剂降低水的表面张力，可通过以下两个实验进一步加以证实。

(1) 在一杯清水表面上用火柴杆将水隔成两半，由于这两半水的表面张力相等，所以火柴杆横隔在水面中不动，此时如用玻璃棒使一半水面沾有表面活性剂，火柴杆立即被拉向另一半水面。这就是由于表面活性剂降低了这边水的表面张力，相对地未加表面活性剂的那一边的表面张力就要大些，所以火柴杆就被拉向未加表面活性剂的那一边。

(2) 将一个硬币小心地放在水面上，它可以把水面压弯而不下沉。但是在加了表面活性剂的水面上，小心地放上硬币，硬币也难得浮起，这便是由于加的表面活性剂使水的表面张力降低，对硬币所产生的抵抗力减小之故。

表面活性剂为什么具有降低水表面张力的作用呢？这必须从表面活性剂的结构特点进行分析。

1. 表面活性剂的结构特点

表面活性剂是一种有机化合物，其分子(或离子)两端分别由极性基和非极性基组成，形成不对称结构，其中极性基(如—OH、—COOH、—$COOC_2H_5$、—NH_2、—SO_3H 等)易溶于水而难溶于油，叫亲水基；非极性部分，一般由烃基特别是长链烃基构成，它们在油中溶解而在水中难溶，叫亲油基(或憎水基)。人们把这种一端亲水、一端亲油的长链分子称为“双亲分子”。

大家熟悉的肥皂就是表面活性剂，它是由非极性的长链烃基和极性相当大的羧基组成的双亲分子：

$$CH_3—(CH_2)_{16}— \quad C(=O)O^{\ominus} \quad Na^{\oplus}$$

憎水基 (亲油基)　　亲水基

其中羧基为亲水基，有强烈的水化作用，可溶于水；烃基为憎水基，力图逃离水分子的包围。

显然，双亲分子极性基的亲水性越强，分子越易溶于水中，而非极性基的憎水性越强，分子越易自水中逃离。作为表面活性剂，必须既能溶于水，又能浓集于表(界)面，产生正吸附，这样才能降低表(界)面张力，表现其良好的表(界)面活性。

表面活性剂分子的表面活性强弱与其本身结构有关，烃链越长，憎水性越强，表面活性也越大。例如，欲使水的表面张力由 $72.8\times10^{-3}\ N\cdot m^{-1}$ 降到 $60\times10^{-3}\ N\cdot m^{-1}$，若向水中加入乙醇，其浓度需达到 $29\ g\cdot L^{-1}$；如果改用丙醇，浓度只需达到 $10.4\ g\cdot L^{-1}$；若用辛醇代替乙醇，则浓度只需 $0.073\ g\cdot L^{-1}$ 就可达到同样效果。一般有实用价值的表面活性剂烃链中的碳原子数都在 8 以上，但最大到 20 左右，因为烃链过长就变得完全不溶于水，从而失去表面活性作用。表面活性剂分子的表面活性在一定范围内随烃链增长而增强是有一定规律的。在稀溶液中，同系物的烃链每增加一个链节 CH_2 时，其表面活性大约增

加到原有的3～3.5倍，换句话说，若得到降低表面张力的同样效果，表面活性剂分子增加一个链节后，其所需量大约只为未增长时的1/3，这一规律称为特劳比法则。

特劳比法则只适于稀溶液，溶液浓度增大时，烃链增长对表面活性的影响便逐渐降低，当溶液浓度达到一定程度后，烃链虽有增长，却不能使表面活性再提高，这与图8.6中的曲线 C 相符。

2. 表面活性剂的分类

表面活性剂的种类繁多，其分类方法也有多种(可按用途、物理性质或化学结构等来分类)。按其用途可分为：起泡剂、润湿剂、洗涤剂、增溶剂等。但最常用和最方便的方法是按化学结构来分类。按化学结构可分为离子型和非离子型两类。凡表面活性剂溶于水时，能解离生成离子的叫离子型表面活性剂。凡不能解离、不生成离子的叫非离子型表面活性剂。而离子型表面活性剂，根据其在水溶液中具有表面活性作用的离子的电性再进行分类，如亲水基呈正电性称阳离子型，呈负电性称阴离子型；同时具有阳离子和阴离子的称两性表面活性剂。最近又有高分子型出现。表面活性剂的主要类别如表面活性剂分类图所示。

按化学结构分类的优点是可以把表面活性剂的作用与其化学结构联系起来，借以寻求它的性质和作用规律，从而推测它的应用范围。如阴离子型表面活性剂不能和阳离子型表面活性剂混合使用，否则就会产生沉淀。又如阴离子表面活性剂可作匀染剂，与酸性染料、直接染料一起使用，这是因为酸性染料(或直接染料)在水溶液中也是阴离子型的。

8.3.2 表面活性剂的性质及作用

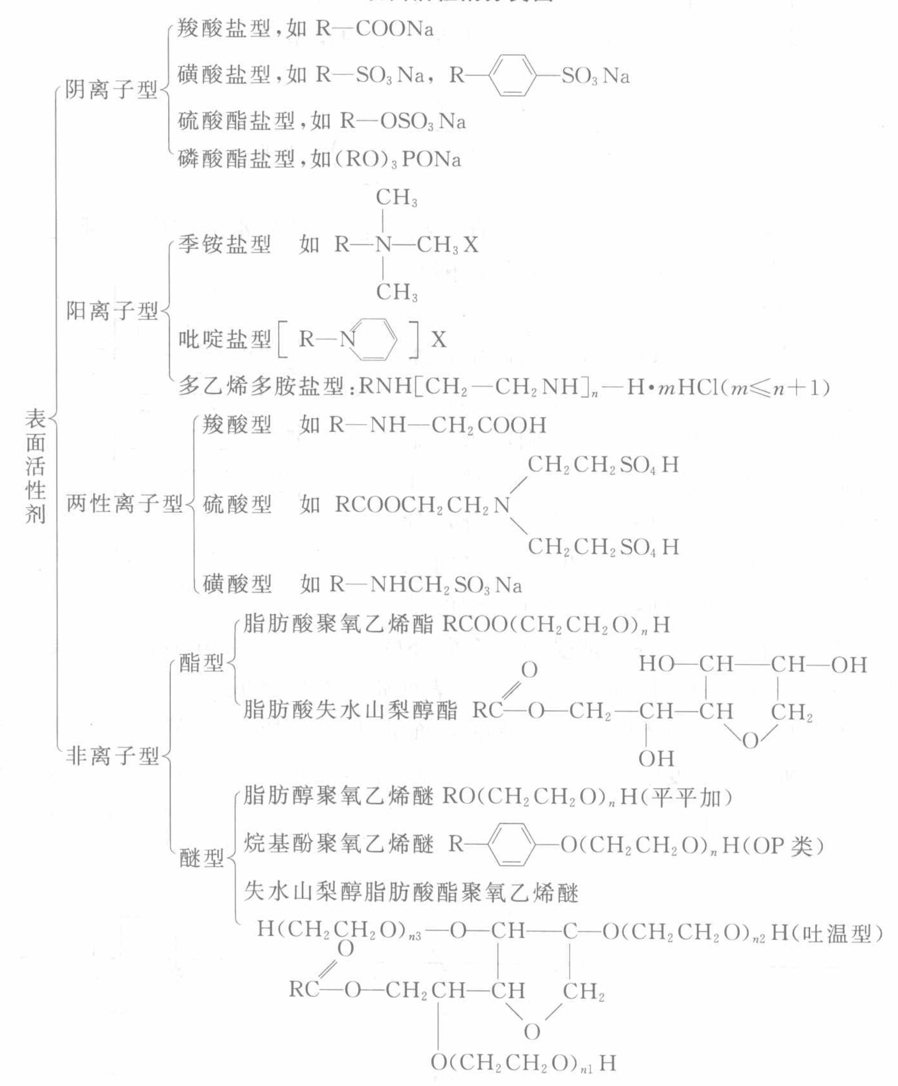
1. 表面活性剂的性质

由于双亲分子同时具有亲水性与憎水性双重性质，因而在溶剂(一般为水)中的溶解度，特别是以分子分散状态的浓度是较低的，在通常使用条件下，部分分子浓集在表(界)面上，产生表面(或界面)吸附，而在溶液内部的大部分分子，自身相互靠近，缔合成胶团，以减少非极性基与水的接触。这种基本性质的表现是：

(1) 表面吸附　表面活性剂的一个重要特征是将其加入水中，使水的表面张力显著降低。这是因为活性剂分子总是由亲水的极性部分和亲油的非极性部分组成。当它溶入水中后，根据极性相似相溶规则，表面活性剂分子的极性部分倾向于留在水中，而非极性部分翘出水面(或朝向非极性的有机溶剂)，这必然造成多数表面活性剂分子浓集在表(界)面上，并整齐地定向排列，形成一吸附层。此时的表面已不再是原来纯水的表面，而是掺有亲油的碳氢化合物分子的表面，由于极性与非极性分子之间相互排斥，所以加有表面活性剂的水溶液表(界)面

张力急剧下降。

表面活性剂分类图



* R 表示烷烃链，m、n 表示链节数，X 为卤素。

仍以肥皂为例来说明。肥皂活性成分的分子式是 $C_{17}H_{35}COONa$，当它溶于水后，首先发生解离：

$$\underset{\text{硬脂酸钠}}{C_{17}H_{35}COONa} \longrightarrow \underset{\text{硬脂酸根离子}}{C_{17}H_{35}COO^-(aq)} + \underset{\text{钠离子}}{Na^+(aq)}$$

钠离子不起表面活性剂作用，具有表面活性剂作用的是 $C_{17}H_{35}COO^-$。硬脂酸根离子的结构特点是：它的一端为极性基——羧基，另一端是极性很弱的长链烃

基($R=C_{17}H_{35}$),结构与石蜡相似,故其性质亦与石蜡相似,不易溶于水,易溶于油,故称亲油基。本书用符号⊏○来表示表面活性剂分子(或离子),其中符号⊏表示非极性基,○表示极性基。以下是肥皂分子的模型图:

亲油基(憎水基)

$CH_3CH_2\cdots-CH_2-CH_2-COO^-$ 亲水基

由于脂肪酸根整个阴离子中存在着一端亲水、一端憎水的结构,当肥皂溶于水后,由于水分子间的引力大于水与羧酸根的引力,水就把羧酸根排挤到水的表面,而且羧酸根的亲水基($-COO^-$)因水化而留在水中,它的憎水基($-R$)被排挤在液体表面,并大部分伸入气体,如果浓度适当,则成为一定向排列的、紧密的、由单层分子组成的膜,如图 8.7 所示。图中处于表面层的一部分水分子由于和羧酸根的亲水基发生了一定的联系,而憎水基一端又受到排斥,就好像羧酸根离子以及与它相连的水分子都受到一个向外的推力,所以部分地抵消了表面层水分子原来受到的向内的拉力,因而水的表面张力有所降低。

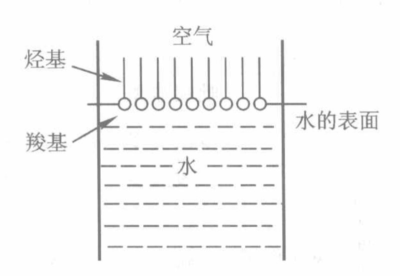


图 8.7 表面活性剂分子在界面层的定向排列

在水中加入表面活性剂后,溶液的表面张力随溶质浓度变化的规律如图 8.6 的 C 线所示。浓度很稀时表面张力急剧下降,随着浓度的增大,表面张力逐渐趋于恒定。这与表面活性剂结构及其在水中稳定存在的方式有关,具体可通过图 8.8 来解释。图 8.8 中:

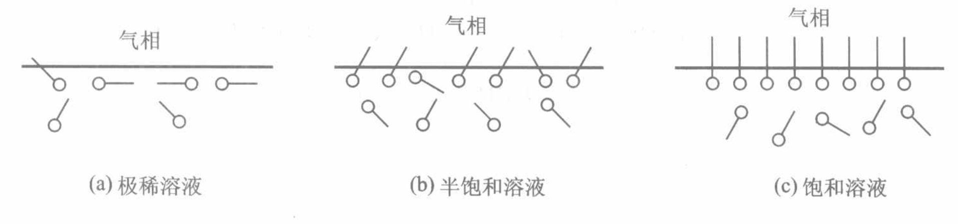


图 8.8 表面活性剂分子在表(界)面上的一些状态

(a)为浓度很稀时的状态。表面膜中双亲分子的数量不多,这时它们可以自由地运动,彼此间作用力很弱,双亲分子几乎是“平卧”在水面上,烃链与水面相平行,在此状态下,由于表面膜的密度不大,溶液浓度增加时,表面膜中双亲分子的浓度也无阻碍地增加,因此表面张力相应呈直线下降,这相当于图 8.6 的 C 曲线表面张力急剧下降部分。由于双亲分子采取平卧方式,每一分子所占面积

直接决定于烃链的长短，烃链增长就会直接影响到表面活性的提高，因而符合特劳比规则的变化规律。

(b)为中等浓度时的情况。当溶液中双亲分子的浓度逐渐增大时，表面膜中双亲分子数目增多，于是各分子间开始出现相互作用力，分子的自由运动受到限制。这时双亲分子的烃链不能再成平卧状态，而变成斜向竖立，在水面上不定向排列。此时，溶液中浓度增加已不能使表面膜中双亲分子随之呈直线增加，表面张力的降低也不再与溶液浓度呈直线关系。这就是图 8.6 中 C 线的过渡曲线范围。同时，由于烃链部分斜立，烃链的增长已不能使每一分子所占面积成倍地增大，因此开始偏离特劳比规则。

(c)为吸附近于饱和状态的情况。此时，水的表面在很大程度上被双亲分子所覆盖，分子间作用力增强，分子竖立在液面上形成单分子膜，而且非极性的亲油基朝外，等于形成一层由碳氢链构成的表面膜，表面性质大大地改变了，这时溶液具有最低的表面张力，如图 8.6 中 C 线的转折处。吸附达饱和后，若继续增加溶液浓度，也不再增加表面膜中双亲分子的密度，而且每个分子所占据的面积将为定值，不再受烃链长度的影响，表面张力不再有明显变化。

(2) 形成胶团　从图 8.6 中 C 线的变化可知，溶液的表面张力随表面活性剂浓度的变化有一个转折点，过了这个转折点，浓度虽然继续增加，表面张力却不再继续降低。这是因为表面活性剂在相界面或表面上的浓度已达饱和，多余的双亲分子不是分散而是集结在一起，排列成憎水基向里、亲水基向外的胶团。胶团的形状根据双亲分子的结构及其在溶液中的浓度有球状、板状、层状或圆筒状等，这种胶团的结构同溶胶典型胶团十分相似。

表面活性剂在溶液中形成胶团的最低浓度称为临界胶团浓度，用 CMC 表示。它可作为双亲分子表面活性的一种量度，是表示溶液表面张力下降的极限和表面活性剂加入量的最佳值。因为 CMC 越小，则表示此种双亲分子形成胶团所需浓度越低，达到表面(界面)饱和吸附的浓度就越低，因而改变表面性质，起到润湿、乳化、加溶、起泡等作用所需的浓度也越低。另外，临界胶团浓度还是表面活性剂溶液性质发生显著变化的一个“分水岭”。此时，不仅表面张力具有最低值，而且其他许多物理性质，如电阻率、渗透压、冰点(下降)、去污能力、可溶性等也具有极值。其原因也可用表面活性剂的基本性质(表面吸附、定向排列、形成胶团)来解释。当表面活性剂水溶液的浓度达到临界胶团浓度时，原先以低分子状态存在的表面活性剂分子，立刻形成很大的集团。因此，以临界胶团浓度为界限，在高于或低于此临界浓度时，其水溶液的表面(界面)张力以及其他许多物理性质都有很大的差异。从图 8.9 可看出，要充分发挥表面活性剂的性能(如去污能力、可溶性、润湿性等)，必须使表面活性剂的浓度稍大于临界胶团浓度。表面活性剂的临界胶团浓度都很低，一般在 0.001～0.02 $mol \cdot L^{-1}$。

(3) 定向排列 由于双亲分子在溶液表面或界面上产生选择性定向吸附，当它们被吸附到粒子表面上时，如果是极性基朝外，就使粒子有亲水性；如果是非极性基朝外，就使粒子有疏水性；如果是吸附带电的离子，就使粒子带上同种电荷，这就是说：表面活性剂能改变表(界)面的性质。

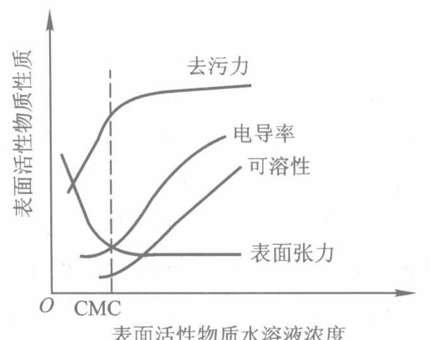


图 8.9 临界胶束浓度和表面活性剂的各种性质的关系

表面活性剂的多种实用性能都与上述基本性质有直接或间接的关系。

2. 表面活性剂的作用

(1) 润湿作用 当把液体放在固体表面时，由于条件不同，会出现不同现象。例如水滴在一块清洁的玻璃板上，这个水滴会立即铺展到整个玻璃板表面形成一层很薄的水膜，这种现象称为完全润湿。而水银滴在玻璃板上，或水滴在石蜡上，它就成为球形，我们认为水银不润湿玻璃，水不润湿石蜡。可见润湿是指液体在固体表面铺展或贴附的现象。凡是固液界面上，液体不能很好铺展在固体表面的现象统称不润湿。

从热力学角度看，凡是固-液两相接触后，体系的表面吉布斯函数降低的现象($\Delta G_{表}<0$)统称为润湿。吉布斯函数降低的多少，即表示润湿程度的大小。从微观角度说，液体是否润湿固体取决于固体分子对液体分子的黏附力与液体分子本身内聚力的相对大小。当固体分子对液体分子的黏附力大于液体分子本身的内聚力时，将发生润湿，反之则不润湿。

液体对固体的润湿程度通常可用接触角(又称润湿角)θ的大小来衡量，如图 8.10 所示。所谓接触角，是指三相接触达平衡时，过三相接触点 A 沿液-气界面的切线与固-液界面的夹角(夹有液体)。$\theta<90°$时称为湿润，θ越小润湿性越好；$\theta>90°$时，称为不润湿，θ越接近 180°，表示越难润湿。因此可以通过θ角来衡量湿润程度。接触角θ的大小(即其润湿程度)决定于作用在 A 点的界面张力的合力。从图 8.11 可知，在 A 点处有三种表面张力在互相作用：一种是固-气界面上的表面张力

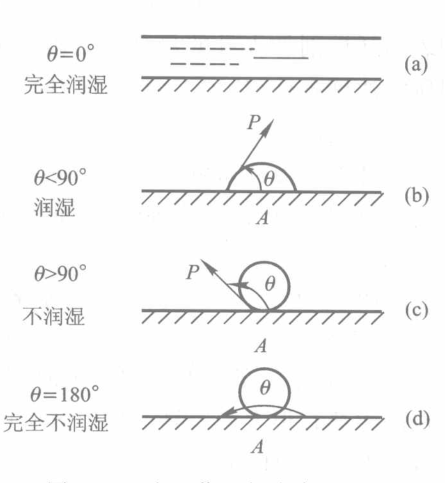


图 8.10 润湿作用与液滴的形状

σ_{s-g}，它力图使液体在其表面铺展，使固－气界面缩小；一种是固－液表面张力σ_{s-l}，它阻止液体在固相表面上铺展，使固－液相界面缩小；一种是液－气表面张力σ_{l-g}，它力图使液－气相界面缩小，因而部分起到阻止液体表面铺展的作用。概括地说，σ_{s-g}使液体在固相表面铺展，而σ_{l-g}、σ_{s-l}均阻止液体在固体表面铺展。如果这三个力的合力相互抵消，液滴静止，即处于平衡状态，可表示为

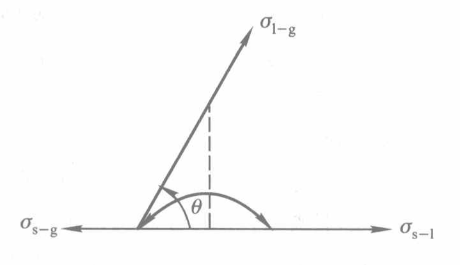


图 8.11 润湿角与表面张力的关系

$$\sigma_{s-g}=\sigma_{l-g}\cos\theta+\sigma_{s-l}$$

$$\cos\theta=\frac{\sigma_{s-g}-\sigma_{s-l}}{\sigma_{l-g}} \tag{8.6}$$

可以看出，接触角值与各表面张力的相对大小有关。但θ大于还是小于90°，则视σ_{s-g}与σ_{s-l}的相对大小而定。

若$\sigma_{s-g}<\sigma_{s-l}$，则$\cos\theta<0$，$\theta>90°$，液体对固体不润湿。当$\theta=180°$时，表示完全不润湿。树叶上滚动的水珠即是一例。

若$\sigma_{s-g}>\sigma_{s-l}$，则$\cos\theta>0$，$\theta<90°$，液体对固体部分润湿。当$\theta=0°$时，液体对固体的润湿程度最大，称为完全润湿。

因此，可以通过改变表面张力σ值来调整接触角。实践证明：若在液体中加入能降低液－气表面张力(σ_{l-g})和固－液表面张力(σ_{s-l})的物质时，由于固体的表面张力(σ_{s-g})是由固体结构决定的，为一常数，因此，等式右端的数值增大，θ角就必须变小。这说明，表面活性剂有增加润湿的作用。

凡能被液体润湿的固体，称为亲液性固体，而不被液体润湿者，则称为憎液性固体。固体表面润湿性能与其结构有关。水是常见的液体，是极性化合物，所以极性固体皆呈亲水性，而非极性固体大多呈憎水性。常见的亲水性固体多半是离子型或分子极性较强的物质，如石英、硫酸盐等。憎水性固体多半是非极性或分子极性较弱的物质，如石蜡、植物叶、石墨等。

研究润湿作用很有实际意义。在生产中，常常需要改变物质的润湿性，选用合适的表面活性剂常能很好地达到这个目的。例如，常用的甲基氯硅烷可以使水在纸张、织物上的接触角θ增大而变为憎水，但能被苯和石蜡油等烃类所润湿，所以它能让苯及石蜡油自由通过而水被阻止。于是，将处理过的和未被处理的滤纸配合可以不必倾滤而将油水混合物分离。铜质冷凝管经微量的十八烷基二硫化物($C_{18}H_{37}S—SC_{18}H_{37}$)处理后其管壁变为憎水，当水蒸气在其上冷凝时形成微滴，并沿管壁滚下，从而使大部分表面不为液膜所遮盖，显著地提高了热

交换效率(可达 10 倍左右)。表面活性剂也可用来降低固体表面的张力,增强其润湿性能,如在农药中加入适当的表面活性剂可以增强其对植物或虫体的润湿性,提高杀虫的效果。照相乳剂在涂布成胶片前加入 1292(即琥珀酸二酯磺酸钠,又称 OT 渗透剂)等表面活性剂,可以改善其对片基的润湿性能和提高涂布速率。

锡焊料在熔剂(如氯化锌溶液)存在下之所以能使焊件焊牢,是因为熔剂能把金属表面残存的金属氧化皮彻底清除,其结果是增大了固-气表面张力,提高了润湿性,使熔剂可先与金属形成零度的接触角,但随后又能被黏附力更大的熔融焊锡所代替,使焊锡在被焊物体的表面上铺展开来。

在溶模精密铸造结壳工艺中,需要在蜡模表面均匀涂上一层调有 50%左右石英粉的水玻璃涂料,由于蜡模是非极性物质,涂料对蜡模的润湿性较差,涂层往往有发花现象,直接影响产品质量。如在水玻璃涂料中加入少量表面活性物质(如烷基磺酸钠或烷基苯磺酸钠),即可克服上述缺点。

(2) 乳化作用 一种液体在另一种不溶性液体中被分散成细小粒子的过程称为乳化。当分散的各液滴之间存在一层液膜时,可防止液滴的聚集,而形成较稳定的乳浊液,如牛乳、豆浆等。

在乳浊液中,分散相呈细小的液滴分散在介质中,相界面积很大,体系能量很高,所以乳浊液是热力学上的不稳定体系。当分散相的小液滴互相接触时就有可能聚集成大液滴,使相界面缩小,体系吉布斯函数随之降低,因此乳浊液分层是个自发过程。例如,煤油和水混合振荡后形成乳浊液,静止片刻又分成两层。如果在煤油和水组成的乳浊液里加入少量肥皂,一起振荡,就能得到稳定性较好的乳浊液。能增加乳浊液稳定性的物质叫乳化剂,表面活性剂的这种作用称为乳化作用。

乳化剂大多是表面活性物质。乳化剂增加乳浊液稳定性的主要原因是:

① 降低表面张力。由于乳化剂分子结构的不对称性,它的极性基亲水,非极性基亲油,在油水界面上以一定取向排列。通过乳化分子,使油水间引力增加,所以乳化剂可降低油-水表面张力或比表面吉布斯函数,从而使乳浊液体系吉布斯函数减小,这是增加乳浊液稳定性的主要原因。

② 形成牢固的乳化膜。乳化剂分子在界面上的定向排列和相互吸引,形成一层牢固的乳化膜将油滴包住。这样的乳化膜有减弱油滴因碰撞而凝聚的能力,从而增加了乳浊液的稳定性。

③ 乳化膜带电。用离子型表面活性剂做乳化剂时,还能解离出离子,使乳化膜带有同种电荷,阻止液滴的接近,可防止液滴的凝集。

④ 适当的表面黏度。乳浊液分散介质的黏度越大,则分散相液滴运动的速率越慢,越有利于乳浊液的稳定。

乳浊液的一相多半是水,用 W 来表示;另一相是不溶于水的液态有机物质

统称为油，用O来表示。同样两种液体形成的乳浊液，由于加入乳化剂的不同也有两种类型。一种是加入Cs、K、Na等一价金属的脂肪酸盐乳化剂时，由于其分子的极性基部分的横切面比非极性基的横切面大(外形像楔子)，较大的极性基被拉入水层而将油包住，从而形成水包油(O/W)型乳浊液；另一种是加入Ca、Mg、Al、Zn等高价金属脂肪酸盐乳化剂时，其分子(R/R>M)的非极性基(共有两个以上的碳链)形成V形，两个碳氢链处于同一侧，互相排斥形成空间角，占有空间较大，因此它的横切面大于极性基，分子大部分进入油层将水包住，从而形成油包水(W/O)型乳浊液。起初人们机械地认为乳浊液里水比油多就形成O/W型乳浊液，反之就形成W/O型乳浊液。事实否定了这种观点。现在认为：亲水性强的乳化剂，它的溶剂化作用强，在乳化膜里乳化剂分子周围有大量水分子，使得油水界面凸向水相，凹向油相，形成水包油型乳浊液；反之，亲油性强的乳化剂，它钻入油中部分大，在乳化膜里乳化剂分子周围也吸引了大量油分子，使界面凸向油相，凹向水相，形成油包水型乳浊液。如图8.12、图8.13所示。

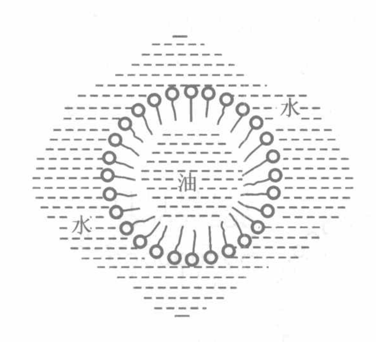


图8.12 O/W型乳状液

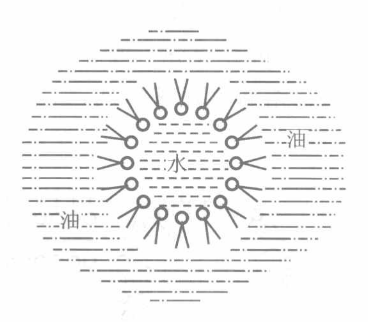


图8.13 W/O型乳状液

近年来国内外研究应用的燃油掺水技术，就是应用了表面活性剂的乳化作用。在一定的油水配比中加少量的乳化剂，借助外力的作用(如超声乳化)而形成油包水(W/O)型的乳化燃油，可促使燃油燃烧完全，降低油耗，减少污染。

在铸造生产中应用的合脂黏结剂是一种黏稠的胶状物，过去用煤油稀释时，不但要消耗大量煤油，而且影响人体健康。后来改用碱液作稀释剂，在碱化处理过程中，碱和合脂中的脂肪酸部分起皂化反应，生成了脂肪酸钠等表面活性剂，其乳化作用使油性的合脂能稀释在水中。

乳浊液的应用很广泛。例如，金属切削用的润滑冷却液，就是由冷却水、润滑油、乳化剂构成的O/W型乳浊液。洗衣服要用肥皂，就是因为肥皂可使衣服上的油污与水构成乳浊液而除去。

然而，有时我们并不希望有乳浊液出现，这时就要设法破坏它，即破乳。例

如，油井中喷出的原油里含有水，它以乳浊液形式存在，会严重腐蚀石油设备。要除去原油中的水，就必须破乳。

常用的破乳方法有：

① 用不能生成牢固膜的表面活性剂来代替原乳化剂。例如可用异戊醇，它的表面活性很大，但由于碳氢链太短，无法形成牢固的乳化膜。

② 用试剂来破坏乳化膜。例如可用无机酸来破坏肥皂膜。

③ 加入类型相反的乳化剂来破坏乳化作用。

此外，还可采用加热法，即通过升高温度来降低乳化剂的吸附性，减小体系的黏度，增加液滴相互碰撞的机会，从而达到破乳的目的。

(3) 增溶作用　苯和矿物油是非水溶性物质，在水中的溶解度很小，但如果在水中加入某种表面活性剂，例如肥皂，则水就能溶解相当量的苯，即所谓的增溶作用。其实增溶是乳化(或分散)的极限阶段，此时溶液外观是完全透明的，好像真溶液一样。为增加溶解度而加入的表面活性剂叫增溶剂。

关于增溶作用的机理，许多实验都证明是由胶团引起的。在增溶过程中，原来溶解度很小的物质，当加入到含有浓度超过 CMC 的表面活性剂的溶液中后，溶质并没有拆开成分子或离子，而是“整团”地钻进胶团，分布在胶团的中心或夹缝中，因而溶解度显著增加，如图 8.14 所示。增溶剂多用于医药、农药、液体洗涤等方面。

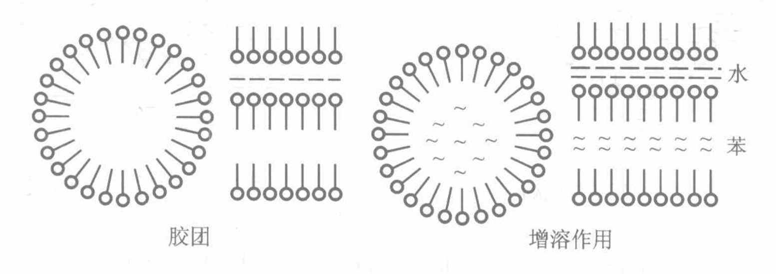


图 8.14　增溶作用示意图

(4) 起泡作用　泡沫是由不溶性气体分散在液体或熔融固体中所形成的分散体系。例如，肥皂泡沫、啤酒泡沫，都是气体分散在液体中的泡沫；而泡沫塑料、泡沫橡胶和泡沫玻璃等则都是气体分散在熔融固体中的泡沫，冷却后就成为气体在固体中的泡沫。

由于在生产和科研中遇到的大都是液体为分散介质的泡沫，因此只讨论小气泡分散在液体里形成的体系，这时气泡之间隔有液膜，彼此不能连通。大家都有这样的经验，纯水不易起泡，热水冲入杯里形成的少量气泡很快就会上升破灭，而肥皂水里吹入气泡或搅拌后形成的气泡较稳定，可见，水里加入像肥皂那样的表面活性剂后，搅拌时才易形成不易破裂的液膜，同时产生许多稳定气

泡。我们把能稳定泡沫的物质称为起泡剂。起泡剂大多数是表面活性物质，例如，十二烷基苯磺酸钠、月桂酰二乙醇胺（尼纳尔）、十二烷基二甲基胺的氧化物等。

为什么起泡剂能增加泡沫的稳定性呢？假如将乳浊液里的油滴用气泡代替，就得到泡沫（见图 8.15），由此可知起泡剂稳定泡沫的原因与乳化剂稳定乳浊液的原因基本相同。

① 起泡剂降低了液体的表面张力。

② 起泡剂分子连同它的溶剂化膜形成了有一定机械强度的气泡膜（单分子膜），牢固的气泡膜能使泡沫受外力影响时（搅拌、流动、压力变化），小气泡不易变成大气泡，不易破裂，增加了泡沫的稳定性。从单分子膜这一因素出发，起泡剂分子的碳链越长（即碳原子数目越多），气泡里起泡剂分子之间引力越大，气泡越牢固，所形成的泡沫也就越稳定。通常起泡剂的碳链中碳原子数约在 13～16 之间。

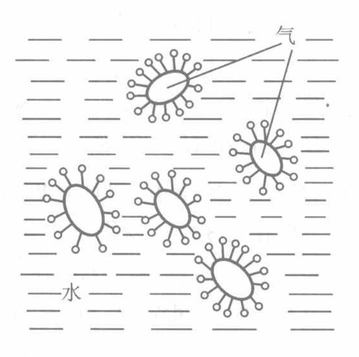


图 8.15 泡沫示意图

③ 由于起泡剂分子的解离，气泡膜带有电荷，可阻止气泡之间的接近。此外，液体的黏度要低些，以使气体容易进入液体形成泡沫。

有时在生产中要破坏泡沫。破坏泡沫的方法主要有两种：一种是物理的方法，如搅拌、改变温度、压力等；另一种是化学方法，例如加入酒精、乙醚等能溶解起泡剂的物质，使气泡里起泡剂分子减少，泡沫的牢固程度下降，使泡沫易破灭。在许多情况下，将溶解度较小的表面活性剂（如庚醇、辛醇、壬醇等高级醇）加到泡沫里，由于这些物质的分子能把气泡膜里的起泡剂分子替代出来，而本身的碳链短、极性弱、分子间的引力小，使得气泡膜的强度降低，泡沫的稳定性下降，易于消泡。另外，两种起泡剂同时应用（例如肥皂加皂素）也能达到消泡的目的。

起泡剂常用来制造洗涤剂、泡沫灭火器、浮选剂等。作为浮选剂，重要的实际应用之一就是用泡沫浮选法来提高矿石的品位。其基本原理是将磨碎的粗矿经过选矿处理，使矿物粒子的表面呈憎水性。然后在选矿槽中加入起泡剂，经搅拌或通入气体使之起泡，则这些已成憎水性的矿物小粒子附着在气泡上上升到液面，经收集、灭泡而浓缩，这就提高了矿物的品位。矿石中所夹带的泥沙，主要成分为硅酸盐，是亲水的，因而留在水底被除去。此外铸造生产中应用的流态自硬砂也是借助起泡剂的作用。流态自硬砂是由沙子、水玻璃、赤泥、起泡剂和水按一定配比混合、绞动而成的。流态砂就是借助于型砂中含有的水分，在起泡剂存在情况下，由于绞轮的绞动引入空气形成许多微小的气泡。这些气泡像一颗颗细小的滚珠一样，大大降低了砂粒间的摩擦力，使砂粒能比较自由地滚动，因

而使流态砂具有流动性。

8.3.3 表面活性剂的作用与分子结构的关系

表面活性剂的各种实用性能决定于其分子的性质和结构，如果非极性的烃链太长或极性基团太弱，这种表面活性剂就不容易溶解于水；反之，如果非极性烃链太短或极性基团太强，那么由于它的溶解度太大，则其表面活性差，又不容易发挥作用。因此，性能优越的表面活性剂，非极性烃链和极性基团这两部分必须有一个相对的平衡值，即亲水亲油平衡值，用 HLB(hydrophile lipophile balance)值来表示。HLB 值高亲水性强，数值低亲油性强。

根据经验，可以得出一个 HLB 值的大致范围和实用性能的关系，如图 8.16 所示。表面活性剂 HLB 在3～6 时，可作为 W/O(油包水)的乳化剂；HLB 在 7～9 时，作为润湿剂；HLB 在 8～18 时，作为 O/W(水包油)的乳化剂；HLB 在 13～15 时，作为洗涤剂；HLB 在 15～18 时，作为增溶剂。这是早期的一种经验估计。实际上，在具体问题中往往出现较大的偏离。特别是对于 O/W 乳浊液，作为乳化剂的 HLB 值的范围可以很大，甚至只要 HLB 值在 8 以上者皆可作为乳化剂；洗涤剂和增溶剂的 HLB 也不仅限于上述数值范围内。表面活性剂的实用性能，不仅与 HLB 值有关，还与分子的结构和相对分子质量有关。

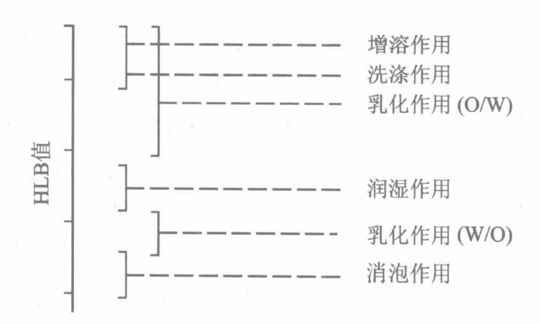


图 8.16 表面活性剂 HLB 值与性质的对应关系

对于直链的表面活性剂(如 RCOONa、RSO_3Na、RSO_4Na 等)来说，随疏水基(亲油基)中碳原子数目的增加，其溶解度、CMC 等皆有规律地减小，但在降低水的表面张力这一性质(表面活性)上，则有明显的增长。经验表明，当其结构中碳原子数达到 8，表面活性剂就开始呈现出明显的表面活性。碳原子数为 6～12 的表面活性剂表现出有较好的润湿作用，而碳原子数为 13～16 的化合物则表现出较好的起泡、乳化等作用。

作为润湿剂，要求它有较大的溶解度，因为较大的溶解度就表示整个分子比较亲水，易起润湿作用。要增加表面活性剂的溶解度，就必须增加其分子的极性

成分。例如，正辛醇($C_8H_{17}OH$)分子中虽有极性的羟基—OH，但非极性成分太大，因此在水中的溶解度很小，若将其硫酸化，变成 $C_8H_{17}SO_4Na$，则分子极性大为增加，溶解度也随之增加。而且亲水基(—SO_3Na)在分子中间(亲油基链的中间)者比在末端的润湿性强，例如，琥珀酸二异辛酯磺酸钠，其化学结构为

$$\begin{array}{c} C_4H_9\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle C_2H_5}{CH}CH_2OCOCH_2\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle SO_3Na}{CH}COOCH_2\underset{\displaystyle |\atop\displaystyle C_2H_5}{CH}C_4H_9 \end{array}$$

它具有优良的润湿、渗透性能。而相对分子质量相近的单酯

$$C_{16}H_{33}OCOCH_2CH(SO_3Na)COOH$$

则润湿、渗透性能较差，但去污力强。如果在碳链上增加双键，溶解度亦会增加。例如，油酸钠($C_{17}H_{33}COONa$)的溶解度比硬脂酸钠($C_{17}H_{35}COONa$)的大。然而，另一方面润湿性也需要有适当比例的亲油基，否则这种润湿剂的水溶液不能很好地润湿有油污的物体表面。经验表明，直链脂肪族表面活性剂，碳原子数在8～12之间最为合适。

如果表面活性剂的种类相同，相对分子质量大小相同，则一般有支链结构的表面活性剂具有良好的润湿、渗透性能。如琥珀酸二辛酯磺酸钠，辛烷基中有分支者比无分支者具有更好的润湿、渗透性能。

好的润湿剂都不是好的洗涤剂。实验表明，有支链的表面活性剂降低水的表面张力的能力比无支链的表面活性剂强得多。这是因为直链表面活性剂在水溶液中易形成胶团(浓度稀时亦如此)，这时浓度增加，表面张力不再降低；而有支链的表面活性剂在水溶液中不易形成胶团，随着浓度的增加，表面张力不断降低。好的润湿剂应能使表面张力降至最低值，但是有支链的表面活性剂都不能形成具有足够强度的表面膜，不能帮助形成稳定的乳浊液，因此都不是好的洗涤剂。

表面活性剂具有乳化作用，不但是因为它使液-液表面张力降低，更重要的是它可使乳化膜具有良好的机械强度，从而保证乳浊液不致很快被破坏。从这两个因素来考虑，希望双亲分子结构是长链的，且链愈长愈好，因为碳链间的较大吸引力可使膜的机械强度增加，但链长亦有其限度，链太长会使表面活性剂难溶于水而失去实际应用价值。一般乳化剂多半是直链化合物，以分子中的碳原子数在12～18为好。

对于表面活性剂实用性能与其分子结构的关系，目前还没有找出普遍适用的规律，这有待于今后进一步研究。

8.3.4 表面活性剂引起的公害及其降解方法

表面活性剂在工业、农业、医药、日用化工等众多领域的应用越来越广，全球的年使用量已超过千万吨。表面活性剂的大量使用造成了土壤、水质的严重污染(使土壤板结，水中溶解氧浓度降低)，甚至对人体带来危害(如皮肤过敏、癌

症、生物雌性化等)。因此有关表面活性剂的治理(主要是降解)愈来愈受到人们的重视。例如,近年来由美国、日本等发达国家组成的世界经济合作与发展组织(OECD)对表面活性剂的降解性作了严格的规定,规定中要求家用洗涤剂的阴离子表面活性剂的初级生物降解度不得低于80%;而且,现在正逐步用无毒(或低毒)、易降解的表面活性剂(如α-烯基磺酸盐、氧化胺、聚氧乙烯非离子型、两性离子型表面活性剂)和天然表面活性剂取代传统合成的含苯环且较难降解的表面活性剂(如烷基芳基磺酸盐、烷基酚聚氧乙烯醚等)。21世纪,全世界都在进行绿色化学的研究和发展,加强表面活性剂降解的研究,有效地控制生态环境的进一步恶化,已成为科技工作者的一项重要课题。

表面活性剂的降解是指表面活性剂在环境因素作用下结构发生变化,从对环境有害的表面活性剂分子逐步转化成对环境无害的小分子(如CO_2、NH_3、H_2O等)。完整的降解一般分为三步:

(1) 初级降解 表面活性剂的母体结构消失,特性发生变化。

(2) 次级降解 降解得到的产物不再导致环境污染。

(3) 最终降解 底物(表面活性剂)完全转化为CO_2、NH_3、H_2O等无机物。

影响表面活性剂降解的因素很多,除自身的结构外,还受微生物、光源、浓度、温度、氧化剂、pH等诸多环境因素的影响。虽然研究表面活性剂降解的方法较多,但主要还是生物降解法的研究。

表面活性剂生物降解法的研究始于20世纪60年代,它是通过模拟表面活性剂在天然水源、土壤、污泥、污水等环境条件下被微生物分解的过程(机理)及分解程度(降解率),来描述表面活性剂的生物降解性能的。

1. 活性污泥法

活性污泥法(activated sludge)是用得最普遍的一种表面活性剂生物降解方法,它可进一步分为半连续活性污泥法和连续活性污泥法,主要用于污水处理的模拟。其中,半连续活性污泥法以天然微生物作微生物源,向表面活性剂的人工污水加入亚甲基蓝,同时使污水中形成的活性物(MBAS)随时间按一定的浓度(如$2\ mg\cdot L^{-1}$、$4\ mg\cdot L^{-1}$、$6\ mg\cdot L^{-1}$、$8\ mg\cdot L^{-1}$……)增加,以诱导产生培养出能分解表面活性剂的酶,最后通过测定残留表面活性剂的浓度获得生物降解率,再通过对中间产物的监测,导出降解机理,求出半衰期。连续活性污泥法是利用标准化装置,实行连续操作,全部模拟污水的处理过程。两种方法相比,后者虽然更切合实际,但由于操作时间较长、条件难控制,因而数据重复性较差,所以半连续活性污泥法用得较多。

2. 震荡培养法

震荡培养法(shaking culture test)是将微生物源置于含有表面活性剂的待测样品中,在一定温度下振荡培养,然后测定表面活性剂浓度随时间的变化,从

而求出降解率的一种方法。测试中的微生物源来源于天然微生物或污水处理厂返回的污泥,表面活性剂主要为非离子型和阴离子型表面活性剂。此法比活性污泥法操作简单,重复性也较好,应用较普遍。

3. 测定二氧化碳法

测定二氧化碳法是通过测定污水处理厂的表面活性剂清液在固定时间(一般为 15 天)内降解生成的 CO_2 和 H_2O 而得到表面活性剂降解率的一种方法,其中 CO_2 可通过加 $Ba(OH)_2$ 生成 $BaCO_3$ 沉淀法测定。该法实验简单,且可直接测定降解率,但由于有部分中间产物未被完全氧化成 CO_2,故所得结果偏低。

4. 生物耗氧量法和化学耗氧量法

有机物的生物降解又可分为需氧降解和厌氧降解两类。生物耗氧量法适于需氧条件下的生物降解。通过测定完全氧化表面活性剂所需的氧量来对比评价在一定时间(一般为 7 天)内表面活性剂降解的程度。最终表面活性剂的浓度可由溶解的有机碳(DOC)间接测定。化学耗氧量法与生物耗氧量法原理基本相同,不同的是要通过测定化学耗氧量(COD)来确定表面活性剂的最终浓度和降解率。

此外,还有土壤灌注法、开放或密闭静置法、间歇反应测定法、周期循环活性污泥法、C 标记法等研究方法,有兴趣的读者可通过查阅相关资料去了解这些研究方法。

8.4 溶胶的稳定性和聚沉

溶胶是指分散相(直径在 1～100 nm)分散在液体中组成的多相体系。这种多相体系具有巨大的界面积,故力图缩小自己面积($\Delta A<0$)以达到减少表面吉布斯函数的目的,所以在外界条件影响下,溶胶很容易由小粒子变成大粒子。可是,有些溶胶却能放置数年而不聚沉,是什么原因使溶胶能暂时稳定下来呢?

8.4.1 溶胶的稳定性

$Fe(OH)_3$ 溶胶、AgI 溶胶、硅酸溶胶都有一定的稳定性,经处理后的 $Fe(OH)_3$ 溶胶可稳定数年。这些由许多分子、离子结合而成的胶粒,为什么不很快地因相互碰撞结合成大的粒子而沉淀呢?我们可从下列实验中得到启发。

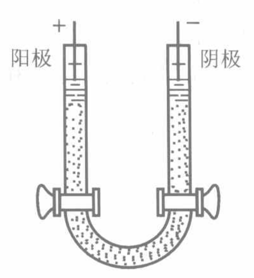


图 8.17 电泳实验图

在一个 U 形管里装入由 $FeCl_3$ 水解制得的红褐色的 $Fe(OH)_3$ 溶胶,两端插入两根金属线作电极(图 8.17),通直流电后阴极区的颜色变深,表明 $Fe(OH)_3$ 溶胶的胶粒移向阴极。这种胶体由于受电的作用而移动的现象叫电泳现象。用黏土悬浊液或膨润土胶体装入管里进行实验,亦可以发现阳极渐渐浑浊而阴极附近

变清的现象。

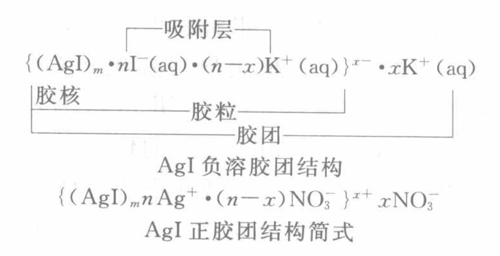
电泳现象告诉我们胶粒是带电的。由 $FeCl_3$ 水解制得的 $Fe(OH)_3$ 溶胶胶粒带正电，通电后向阴极移动，因此阴极颜色加深；而粘土、膨润土胶粒带负电，通电后向阳极移动，因此阳极区变浑浊，阴极区变清。同种胶体粒子带同种电荷，当粒子互相接近时会产生斥力，阻止胶粒结合成较大的粒子，所以不易沉淀。溶胶稳定性的主要原因就是胶粒带电。

胶粒是怎样带电的呢？胶粒的性质和胶粒的结构有很大的关系，尤其和胶粒表面化学组成的关系比较密切。

对于那些分散相与分散介质之间没有亲和力的憎液溶胶，可以设想其胶团是由胶核和周围的双电层构成的，胶核是某种物质的大量分子或原子的聚集体，通常具有晶体结构。由于胶核有很大的比表面，因此在胶核表面上可以选择性地吸附某种离子而带电，也可以因为解离的原因而带电。这些吸附在胶核表面的离子称为吸附离子。吸附离子又能吸附溶液中过剩的异电离子，因而形成分散的双电层结构。这些过剩的异电离子，一部分分布在吸附层内，另一部分则分布在扩散层内。以水为介质时，由于离子都是水合的，所以形成水合的分散层。当胶核运动时，它带着紧靠在其表面的吸附层上的异电离子一起运动。由胶核和吸附层所组成的粒子，称为胶体粒子，即胶粒。胶粒和它周围的扩散层所组成的整体称为胶团。整个胶团虽然是电中性的，但是当受电场的影响时，胶粒向某一电极移动，而扩散层的异电离子向另一电极移动。因此胶团在电场中的行为与电解质相似，胶粒也可以看作是胶体离子。

以 AgI 溶胶为例。用等计量的 $AgNO_3$ 和 KI 作用制得的 AgI 溶胶是不稳定的，因为在反应中所得到的电解质为 KNO_3，其中没有一种离子能参与构建 AgI 的晶格，所以它不能使 AgI 溶胶稳定。

假如 $AgNO_3$ 和 KI 中的任何一种适当地过量，就能制得稳定的 AgI 溶胶。实验表明：当 $AgNO_3$ 过量时，可制得带正电的 AgI 胶粒；而当 KI 过量时，就得到带负电的 AgI 胶粒。该溶胶的胶核由 m 个 AgI 分子构成，当 $AgNO_3$ 过量时，在它的表面就吸附 Ag^+ 离子，而当 KI 过量时，它的表面吸附的是 I^- 离子，因为 Ag^+ 离子和 I^- 离子与胶核的组分相同，都能在 AgI 的晶体表面建成 AgI 的晶格。AgI 的正溶胶团和负溶胶团的结构可用如下的示意式表示为



AgI 负溶胶团结构

$$\{(AgI)_m nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^-\}^{x+} xNO_3^-$$

AgI 正胶团结构简式

式中，m 表示胶核中物质的分子数，一般是很大的数目；n 表示胶核所吸附的离子数，n 的数字比 m 的数字要小得多；$(n-x)$ 是包含在吸附层中的反离子数目；x 为扩散层中的反离子数目，这种胶团结构还可用图 8.18 来表示。图中的小圆表示胶核，第二个圆表示由胶核和吸附层组成的胶粒，最外面的圆表示扩散层的范围与整个胶团。m 为一个不定的数值，即同一种溶胶的胶核也有不同的大小。

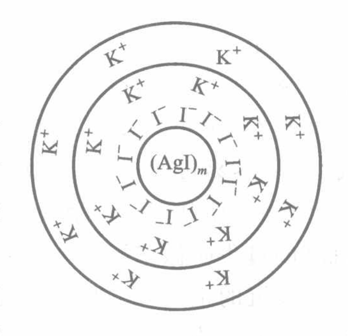


图 8.18 以 KI 来稳定的 AgI 胶团的结构示意图

再看硅酸溶胶，这种溶胶粒子的电荷不是因吸附离子产生，而是胶核本身的表面层分子的解离而产生的。胶核表面的 SiO_2 分子与水分子作用生成 H_2SiO_3，它是弱电解质，能按下列方式解离：

$$H_2SiO_3 \rightleftharpoons SiO_3^{2-}(aq) + 2H^+(aq)$$

形成的胶团可表示如下：

胶粒

$$\{(SiO_2)_m nSiO_3^{2-}\ 2(n-x)H^+(aq)\}^{2x-}\ 2xH^+(aq)$$

胶核

胶团

硅酸所有的阴离子为 n 个，都结合在胶核的表面。这里的 H^+ 离子为反离子，总数为 $2n$ 个，其中的 $2(n-x)$ 个处在吸附层内与胶核共同组成胶粒，其余的 $2x$ 个 $H^+(aq)$ 离子则分布在扩散层中。

很多溶胶粒子带电，都是由于本身解离的结果。例如，肥皂可以解离出钠离子，而本身带负电，黏土本身也可以解离出多种离子，变成带负电的胶体离子。

还有一些使溶胶粒子带电的原因，这里不再介绍。上面介绍了胶粒带电的两种原因——吸附带电和解离带电，但不管如何，胶粒带电都是使溶胶稳定的重要因素之一。

溶剂化有阻止胶粒相互结合的能力，这是溶胶稳定性的第二个因素。物质与溶剂之间所起的化合作用称为溶剂化，溶剂若为水，则称为水化。憎液溶胶的胶核是憎水的，但它吸附的离子和异电离子都是水化的，这样既降低胶粒表面的比表面吉布斯函数，也使得从胶核到分散介质内部的过渡是逐渐变化的，从而增加了胶粒的稳定性。另一方面，由于吸附层和扩散层中的离子是水化的，这好像在胶粒周围形成水化层(或称水化膜)。实验证明，水化层具有定向排列的结构，当胶粒接近时，水化层被挤压变形，因有力图恢复原定向排列结构的能力，使水化层表现出弹性，成为胶粒接近时的机械阻力，防止了胶粒的聚沉。

8.4.2 溶胶的聚沉

在生产实践中，有时需要防止和破坏胶体的形成。例如，在净化水时就需要破坏泥沙形成的溶胶；在稀有金属生产过程中，往往有不少金属化合物或杂质呈胶体状态，如$Fe(OH)_3$、SiO_2以及锆和铌的化合物生成的溶胶，它们既难完全沉淀，又不容易过滤，而且对以后的各种分离过程带来很多麻烦。因此要设法处理这些溶胶，使其中胶粒聚成大粒子而沉淀下来。这种胶体由于聚成较大粒子而沉降的过程叫做聚沉。

聚沉的主要方法是在溶胶内加入少量电解质溶液，这样就大大增加了胶体中离子的总浓度，给带电的胶粒创造了吸引相反电荷离子的有利条件。于是胶粒原来所带的电荷部分或全部被中和，从而失去了保持稳定性的主要因素，这时由于布朗运动，粒子相互碰撞，而聚集起来，并迅速下沉。

利用电解质使胶体聚沉的例子很多，例如，豆浆是蛋白质的负电胶体，在豆浆中加入卤水，则豆浆生成了豆腐，这是由于卤水中Na^+、Mg^{2+}等阳离子的加入，破坏了负电胶体的稳定性。在熔模制造中，为了使型壳很快硬化，就要破坏水玻璃溶胶使它很快聚沉。水玻璃是硅酸钠（$Na_2O\cdot nSiO_2\cdot mH_2O$）的水溶液，其主要成分之一是硅酸溶胶。已知硅酸溶胶带负电，当水玻璃溶胶加入NH_4Cl时，因为NH_4Cl是强酸弱碱盐，水解生成H^+，即

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

H^+与硅酸溶胶里的SiO_3^{2-}结合成H_2SiO_3，使胶粒带电量减少，溶剂化膜变薄，这就破坏了胶体的稳定性，使胶粒聚沉。可见NH_4Cl的作用在于提供与胶粒带相反电荷的离子——H^+，因此凡能产生氢离子的物质，都能使水玻璃聚沉。实验表明，与胶粒带相反电荷的离子具有一定的聚沉作用，且价数愈高，聚沉能力愈大。

除了加入电解质可使溶胶聚沉以外，还有下列因素也会使溶胶的稳定性受到影响。

① 溶胶的相互聚沉。两种电性不同的溶胶相遇也可引起聚沉。例如，把带负电的As_2S_3溶胶和带正电的$Fe(OH)_3$溶胶相混合，由于它们的胶粒带着相反的电荷，碰撞时相互结合，立即聚沉下来。又如明矾净水，就是利用明矾[$KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$]在水中水解出带正电的$Al(OH)_3$胶体来中和水中带负电的胶体污物（主要是SiO_2溶胶）。墨水通常是有机染料的溶胶，两种墨水所用的染料可能带有不同的电荷，因此，同一支钢笔混用两种墨水时，也常会出现聚沉现象。

② 溶胶的浓度。溶胶浓度增大时，因胶粒的布朗运动，使得胶团相互碰撞的次数增加，聚集为大粒子的机会增多，溶胶的稳定性降低，于是加速了溶胶的聚沉。

③ 温度。加热能增加胶体粒子的碰撞机会,同时降低胶体粒子对离子的吸附作用(因为胶粒吸附离子是放热过程),因此很多溶胶在加热时也发生聚沉。例如,将硫化砷溶胶加热至沸,可析出黄色的硫化砷沉淀。

*8.5 摩擦与润滑

8.5.1 摩擦

摩擦是一种表面现象,是固体表面在接触和滑动中所发生的物理和化学过程。实验表明:即使是清洁光滑的两金属表面接触时,实际的紧密接触面积也是非常小的,以致在接触的局部区域上(如表面上的凹凸尖峰)的压力非常大,并足以引起金属的塑性流动,当滑动发生时,所有摩擦发生于很小的面积上,在这些接触点上的表面温度会达到一个很高的值。实验还表明:即使在中等的滑动速度下,金属表面温度也很高,足以使接触点的金属受热软化或局部熔融,即金属表面发生局部相互黏着和熔焊,显然,当物体滑动时需要做功来对这些熔焊的结点进行剪切。摩擦力主要就是剪切这些结点所需的力。

摩擦不仅损坏固体表面,同时也消耗能量。据估计,目前世界能源的 1/3 消耗于各种形式的摩擦,这是一个惊人的损失。当然摩擦也有有益的一面,如行走、防滑、抛光等。因此研究摩擦的一个重要目的就是为了控制摩擦力大小,以满足人类的实际需要。目前一门新的学科——摩擦学已经出现,它含有物理、化学、力学、热力学和材料科学,在机械化环境中起着越来越大的作用。

8.5.2 润滑剂与润滑

众所周知,两表面的摩擦深受润滑剂的影响。最常用的润滑剂是油类和金属。

在讨论油类这种常用的润滑剂时,有必要区别流体润滑与边界润滑。流体润滑是指相对运动的表面被一层相当厚的润滑剂所隔开的润滑,在这种"理想"状态下,固体表面是没有磨损的,运动的阻力完全来自润滑剂的黏度。但实际上通常不能得到流体润滑,尤其是当滑动速度低或负荷高的时候,厚的润滑剂层就破裂,表面仅被分子大小(单分子或几个分子)的润滑膜隔开产生边界润滑。边界润滑是指两摩擦面凸部直接接触下的润滑,工程上所涉及的正是这种边界润滑。下面仅就边界润滑作一简单介绍。

润滑膜的主要作用是在表面之间嵌入一个不易被穿透和具有较低剪切强度的膜层,以降低金属接触的紧密程度,减小形成金属结点的面积。

边界润滑膜的润滑性深受金属表面性质的影响。例如用脂肪酸(如月桂酸)作润滑剂时,发现最容易与脂肪酸发生化学反应的金属(如铜、镉、锌)能最有效

地被润滑,而与脂肪酸不产生化学反应或反应很轻微的金属(如铁、铝、银)和玻璃却润滑得不好。这些结果有力地说明,在滑动状态下,润滑作用并不受脂肪酸的影响,而是受脂肪酸与金属进行化学反应后所生成的金属皂的影响。当然,润滑性也决定于润滑剂的性质以及其链上的碳原子数。曾用一系列的石蜡烃、醇和脂肪酸的同系物进行实验,结果表明采用长链分子时,表面磨损轻,而用短链分子时,表面磨损重。对这个现象的解释是:加入润滑剂后,润滑剂分子就被物理吸附,并且在每一个固体表面上定向形成一层单分子膜。由于极性端附着在金属表面,所以金属表面之间并不发生接触,接触发生在润滑剂分子的非极性端与非极性端之间。当这些非极性端接触时,它们倾向于互相黏合。显然,长链润滑剂分子之间产生较大的侧向黏着力,或使表面间有较大的间隔,因此,润滑剂膜能够耐得住足够的变形而不破坏失效,同时减少了金属的接触。

1. 常用润滑剂——油类润滑剂

大部分的润滑剂是油类,它们的主要成分是碳氢化合物,也可能含有少量其他元素。油又分为矿物油(取自石油)和植物油两类。

润滑油是机械运转的血液,机械和装备的使用寿命和经济性与油料的质量性能和合理使用有密切关系。众所周知,在润滑油中加入减摩剂可提高其抗摩性能,减少摩擦阻力,延长机器部件的使用寿命。目前减摩剂的品种繁多,但大体可分为两类:一类为油溶性有机化合物,它们易与润滑油混合,可均匀地加入各类润滑油中,有效改变润滑油的品质,但在摩擦过程中可能产生有害成分,特别是当油温较高时,可能对有色金属(如含银、锡)的轴承材料有腐蚀作用。有些油溶性有机添加剂易分解消耗,需不断补充。另外,这种添加剂的合成工艺复杂,有些还有化学污染,使其发展受到一定限制。另一类属固体润滑剂型,是由一些具有层状或鳞化结构的物质(如胶体 MoS_2、石墨、聚四氟乙烯)及铅、铜等一些软金属的固体颗粒均匀地分散于润滑油中形成的。它们的润滑效果较好,但一般存在着润滑油系统中分散稳定性不好、易沉淀的问题。这里介绍一种在西方工业国家已迅速兴起,但在我国尚未引起足够重视的新型的超细金属粉固体润滑剂。它可以克服上述润滑剂的不足,综合了流体润滑和固体润滑的优点,因而可能会使润滑油产生一个革命性的变化。

2. 新型润滑剂——超细金属粉固体润滑剂

(1) 超细金属粉固体润滑剂的含义　所谓超细金属粉固体润滑剂,是将粒径为50～100 nm 的超细金属粉末(包括 Cu、Ni、Pb、Al 等有色金属及其合金)以适当的方式分散于各种润滑油中而形成的一种稳定悬浮液。这种悬浮液每升中含有数十亿个超细的金属粉末颗粒,它们与固体表面相结合,形成一个超光滑的保护层,同时填塞微划痕,从而大幅度地降低摩擦和磨损。

(2) 超细金属粉固体润滑剂的工作原理　在分析这种超细金属粉固体润滑

剂的工作原理之前,我们首先分析一下待润滑的固体表面状态。众所周知,即使是最光滑的工程材料表面,如用高倍显微镜观察也是粗糙的。两个固体表面相互接触,实际上仅仅是粗糙表面的凸起部分接触,这些凸起部位的面积非常小,仅约粗糙表面面积的几千分之一,如果两表面接触,即使负载仅有 0.01 N,这些凸起部位所承受的压力便可能高达几十万牛顿每平方厘米。如此大的压力不但可将凸起部分压平,甚至可使它们焊合在一起。

可以想象,在如此大的压力下,即便不是真的焊合在一起,凸起部分也要粘在一起,一旦粘在一起,就需要力将它们分开,这也就决定了摩擦力的大小。

为了减少摩擦和磨损,就需要在两个接触面间加入润滑剂,使其形成一层极薄的润滑油膜将两表面隔开。一般来说,主要的矿物油皆可做润滑剂用,但这种稀的润滑油膜在正常工作条件下极易被破坏,普通的液态润滑剂和传统的固体润滑剂所形成的膜在许多条件下也是不牢固的。而超细金属粉固体润滑剂由于自身组成上的特点,具有许多独到之处。超细金属粉末固体润滑剂之所以有较好的润滑效果,具体来说是由于以下三方面的原因:① 超细的金属粉末颗粒为球形,它们起一种类似"球轴承"的作用,从而提高润滑性能;② 在重载和高温条件下,两摩擦表面间的球形颗粒被压平,形成一滑动系,降低了摩擦和磨损;③ 超细的金属粉末可以填充工件表面的微坑和损伤部位,起一种修复作用。正是由于以上三种机理的联合作用,超细金属粉末润滑剂才可能成为新一代的固体润滑剂。据报道,俄罗斯科学家将超细的铜或铜合金粉末加入润滑油中,可使润滑性能提高 10 倍以上,并能显著降低机械部件间的磨损,提高燃料效率,改善动力性能,延长使用寿命,这无疑对汽车、机械、航空、国防等行业和环境污染治理等都具有极大的现实意义。哈尔滨工业大学应用化学系的科研人员将采用氧化还原均匀沉淀法制得的纳米铜粉加入润滑脂中,大大地提高了润滑效果;同时与石墨复合,应用于机电设备的电刷,使其耐磨性能提高数倍,延长了电刷的使用寿命。

(3) 超细金属粉润滑剂的优越性　当今发动机润滑油中使用的固体添加剂多是 PTFE(聚四氟乙烯)、MoS_2 和石墨粉体,但它们中没有一个真正达到了所号称的作用。例如加入 MoS_2 后可能与接触表面发生化学作用,从而产生摩擦热,引起氧化、腐蚀及接触面的磨损;当用有机物 PTFE 时,润滑油导热率和热稳定性很差,低速和重载下摩擦系数可能增大 10 倍之多;当使用石墨粉末时只有工件表面有吸水层时才起到良好的润滑作用,但该吸水层又会导致引擎部件的腐蚀。总之,上述固体润滑剂均是由一种液体的运动产生润滑效果的,因而磨损将随着负载的增加和速度的降低而增加。这里介绍的新型超细金属粉固体润滑剂则克服了上述缺点。超细的有色金属或合金粉末均匀分散在油中,由于不改变油的流动性,因而有效地降低了磨损,如果两接触面未完全被油膜分开,表

面的不平处就可被粉末填充，起到边界润滑作用。

另外，超细金属粉末附着在引擎金属上，首先修复所有的表面损伤部位，并经长时间的运行后形成牢固的附着膜，即使是更换新的润滑油，该层膜仍然牢固地附着在引擎上，从而防止磨损；当存在化学腐蚀气氛、有害杂质或酸性蒸气时，这层膜还起到一个隔绝保护的作用。超细粉末润滑剂的另一个优点是它的膨胀系数与大多数金属接近，因此当它附着在引擎上时，不会引起测试导致的公差变化。另外，由于良好的导热性，它可保证高速运动时也不会产生过热，同时其中不含任何重金属，是化学惰性的，因而不会对工件和环境造成污染。

对这种新型固体润滑剂，美国密执安大学所进行的各类引擎试验的结论是：

① 凸轮轴的磨损减少到原来的 1/10；

② 活塞环的磨损减少到原来的 1/2；

③ 表面摩擦和机械磨损约降低 25%(100 ℃)；

④ 增加汽缸压力 1.2 $kg \cdot cm^{-2}$；

⑤ 在高负载和振动条件下仍保持润滑膜存在；

⑥ 降低油耗；

⑦ 与低黏度油匹配；

⑧ 对所有汽油、柴油机具有使用安全性。

表 8.8 几种固体润滑剂的性能比较

固体润滑剂	PV 因子	最大负载	最大速度	摩擦系数
	$kN \cdot m^{-2} \times m \cdot s^{-1}$	$kN \cdot m^{-2}$	$m \cdot s^{-1}$	
石墨	700	1 400	0.50	0.10～0.20
MoS_2	3 500	17 500	0.20	0.10～0.20
PTFE	500	25 000	0.02	0.10～0.60
超细粉	4 000	>35 000	0.15	0.10～0.18

表 8.8 列举了美国密执安大学测定的几种固体润滑剂的性能比较。可见，这种超细金属粉末固体润滑剂综合了流体润滑和固体润滑的优点，特别适合在重载、低速、高温、振动条件下使用。超细金属粉以类似胶体的形式分散于油中，一旦润滑油漏掉时，它位于滑动表面上的沉积就能起到紧急状态下的润滑作用。另外，与其他的固体润滑剂相比，超细金属粉的颗粒尺寸允许比较细，而其他润滑剂若太细就会降低润滑性能。例如，石墨磨得越细，晶体边角比例变高，摩擦磨损增加。其他具有层状晶体结构的材料(如 WS_2、MoS_2、WSe_2 等)也有同样明显的趋势，当平均颗粒尺寸<0.5 μm 时，摩擦增大。由于金属粉末颗粒尺寸非常小，其松装密度只有 0.1～0.5 $g \cdot cm^{-3}$，与各类油皆可形成稳定的悬浮液，甚至含有 10%(质量分数)超细粉末时也可形成稳定的悬浮液。另外，即使超细粉

末更多，它们也能非常均匀地分散在摩擦表面上，而不会划伤和破坏汽缸壁和引擎。

超细金属粉末也可分散在润滑脂中，此时可承受的负载更大，这样，即使由于某种原因(如强挤压等)使油脂失去，残留的超细粉末膜仍可在相当长的时间内起到润滑作用。

由以上的分析可知，将超细的有色金属及其合金的粉末加到各种润滑油(包括润滑脂)中，可得一种性能优异的新型固体润滑剂，它在一个很宽的使用范围内具有非常好的润滑效果，应用前景十分广阔。当然，如何将超细金属粉加入油中形成均匀稳定不沉淀的悬浮液，包括超细金属粉在油中实现稳定悬浮的机理等许多具体问题还有待于进一步研究。

思考题与习题

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 表面张力是指存在于液体表面的黏附力。

(2) 物质的表面张力只与温度、压力和其组成有关。

(3) 因表面活性剂分子为“双亲分子”，故表面活性剂分子有一半是亲水基，一半是亲油基。

(4) 液体对固体的润湿程度可用接触角来衡量，接触角 $\theta > 90°$时称为润湿，接触角 $\theta < 90°$时称为不润湿。

(5) 一般来说，摩擦总是有害的。

2. 填充题：

(1) 无焊药焊接时，熔化的焊锡在焊件表面呈球状的原因是____________________。

(2) 物理吸附和化学吸附的区别是______________________________。

(3) 表面吉布斯函数与表面张力的区别和联系分别是________________________。

(4) 悬浊液、乳浊液、溶胶的定义分别是______________________________。

(5) 表面现象产生的实质是______________________________________。

(6) 实验室常用硅胶吸收空气中水分的原因是____________________________。

3. 25 ℃时把半径为 1 mm 的水滴分散成半径为 1 μm 的小水滴，比表面增加了多少倍？表面吉布斯函数增加了多少？完成该变化时，环境至少要做多少功(已知 25 ℃时水的表面张力为 72.53 $J \cdot m^{-2}$)？

4. 有实用价值的表面活性剂，其烃链中的碳原子数在什么范围，过大或过小对表面活性有何影响？

5. 什么叫临界胶团浓度？它有什么实际意义？

6. 氧化铝瓷件上需镀银，当烧至 1 000 ℃时，液态银能否润湿氧化铝瓷件表面？已知在 1 000 ℃时，各物质的表面张力值如下：

$\sigma_{Al_2O_3(s-g)} = 1\,000\ J \cdot m^{-2}$ $\sigma_{Ag(l-g)} = 920\ J \cdot m^{-2}$ $\sigma_{Ag(l)-Al_2O_3(s)} = 1\,770\ J \cdot m^{-2}$

7. 胶体颗粒为什么会带电？在何种情况下带正电？在何种情况下带负电？为什么？

8. 欲制备 AgI 的正溶胶，问在 25 mL 0.016 mol·L^{-1}的 $AgNO_3$溶液中最多加入多少毫升 0.005 mol·L^{-1}的 KI 溶液？并写出该溶胶胶团结构。若用 $MgSO_4$ 和 $K_3[Fe(CN)_6]$两种电解质，哪一种电解质更容易使该溶胶聚沉？

第九章 化学与材料

9.1 引　　言

9.1.1 材料的定义

材料是指人类利用单质或化合物的某些功能制作物件时用的化学物质。也就是说,材料是具有某些功能的化学物质。这里所说的化学物质,既可以是单质,也可以是化合物。由材料的定义可知材料与化学有密切的关系。

9.1.2 材料与化学的关系

既然材料是具有某些功能的化学物质,而这些化学物质的制备离不开化学,材料的合理应用同样离不开化学。

有人认为,材料科学包括四个组成部分:材料的组成结构,材料的合成工艺,材料的性能以及材料的应用。四者是互相联系、密不可分的。而上述四个方面都离不开化学。材料的组成结构是研究、制备和使用材料的基础,而化学就是研究物质的组成、结构和性能关系的科学;材料的合成当然离不开化学,对原有材料进行改性也同样离不开化学(材料改性是制备新材料的重要手段之一),如在金属表面扩渗稀土元素就是对材料改性的一种重要方法;材料的性能离不开其组成结构,近年来发展起来的分子工程学,就是将分子设计与分子施工结合起来,有目的地制备具有所需性能的新物质和新材料;材料的应用同样离不开化学,材料的加工、合理使用,材料的保护等都与化学有密切关系。因此化学既是材料科学的重要组成部分,也是材料科学的基础之一。

目前世界上传统材料有几十万种,而新材料的品种正以每年 5% 的速度增长。从 1950 年到现在,已知的化合物已从 200 万种增至 2400 多万种,而且还在以每年 25 万种的速度递增,其中相当一部分有发展成为新材料的潜力(化合物是材料制备的物质基础)。

9.1.3 材料的分类

材料可按不同的方法分类。若按用途分类,可将材料分为结构材料和功能材料两大类。结构材料是以其所具有的强度为特征被广泛应用的材料;功能材料则主要以其所具有的电、光、声、磁和热等效应和功能为特征而被应用。若按材料的成分和特性分类,可分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和复合材料。下面对后一种分类的四种材料分别加以介绍。

9.2 金属材料

金属材料的发展有悠久的历史。人类在早期使用铜和铜合金,后来发展到铁和铁合金。产业革命后钢铁的大规模发展和应用,使金属在材料中占有绝对优势。第二次世界大战以后,随着合成高分子材料、无机非金属材料以及各种复合材料的发展,使其部分取代了金属材料,极大地冲击了金属材料的主导地位。尽管如此,金属材料在一个国家国民经济中仍占有举足轻重的地位。

金属材料又分为金属单质与合金。

9.2.1 金属单质

在元素周期表中,金属元素占已发现元素的3/4以上。金属具有金属光泽,由于其传热、导电性和延展性等优良性能而被加工成各种工具和器件,广泛应用于国民经济的各个部门。

金属的优异性能来源于它的内部结构。而其内部结构是由金属原子规则的周期性排列(组成金属晶体)所决定的。

1. 金属晶体结构

按金属键的自由电子理论,金属元素的价电子不是固定于某个金属原子或离子,它们可以在整个金属晶格的范围内自由运动,称为自由电子。自由电子的运动是无序的,它们为许多原子或离子所共有。这些自由电子减少了晶格中带正电荷的金属离子间的排斥力,起到把金属原子或离子连接在一起的作用,这种“连接”作用就称为金属键。

金属的一般性质与自由电子的存在有密切关系。由于自由电子可以吸收各种波长的可见光,随即又发射出来,因而使金属具有光泽;自由电子可以在整块金属内运动,所以金属的导电性、传热性都很好;由于金属键没有方向性和饱和性,金属原子以高配位的密堆积方式排列,使它在受到外力作用时各密置层间可以相对滑动,又由于自由电子的运动,使各层间仍保持着不具方向性的金属键的作用力,所以金属虽然发生变形但不致破裂,具有优异的延展性。

金属原子可以看成是半径相等的圆球，以高配位密堆积方式排列。最紧密的堆积方式，从第一层看起只有如图 9.1 所示的一种方式：每一个球都与周围 6 个球相切，其间留有 6 个空隙，每个空隙由三个球围成。图中将空隙分为两组，a、c、e 和 b、d、f。第二层堆上去的最紧密方式也只有一种，即只能堆在第一层相同的一组空隙上，或是堆在 a、c、e 上，或是堆在 b、d、f 上，另一组空着。第一层和第二层的等径球的排列方式是一样的，只是位置错开了。第二层的空隙上还可以放第三层等径球，但第三层球就有两种不同的排法了。

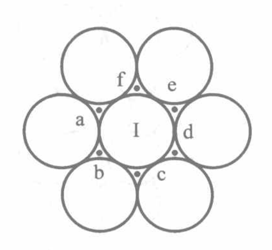


图 9.1 一层圆球的密堆积

如果将第一层记为 A，第二层记为 B，则第三层的一种排法与第一层相同，即也是 A，而第四层是 B，这样重复下去，即形成“ABAB…”型结构，这时重复的周期仅有两层。这种堆积方式的空间利用率为 74.05%（空间利用率是指空间被晶格粒子占满的百分数），配位数是 12，属于六方格子，称为六方密堆积，如图 9.2 所示。六方密堆积的一个单位晶胞如图 9.3 所示。

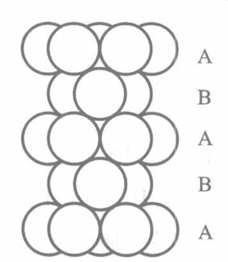


图 9.2 六方密堆积

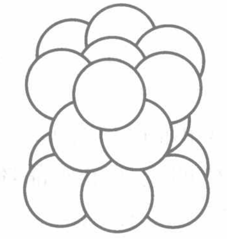




图 9.3 六方密堆积中的一个晶胞

第三层的第二种堆积方式是堆在第一和第二层都露出的空隙上，形成不同于 A、B 的 C 层。这种堆积方式称为 ABC 堆积，即按 ABCABC…这样重复下去。这种堆积方式重复周期为三层，它的空间利用率和配位数与六方密堆积相同，属于立方格子，称为立方密堆积，密堆积方式和一个单位晶胞如图 9.4、图 9.5 所示。

金属还有一种空间利用率比六方密堆积和立方密堆积小的较紧密的堆积方式。这种堆积方式的第一层(A)是相互紧靠但不相互接触的等径球，第二层(B)放在四个球所形成的空隙上，并与四个球彼此接触[见图 9.6(a)]，第三层和第一层位置相同，如图 9.6(b)、(c)所示。这种堆积方式属于立方体心格子，位于顶点的 8 个圆球彼此互相不接触，而位于体心的圆球与 8 个球都接触，配位数是 8，空间利用率是 68.02%，因此不是最紧密堆积。

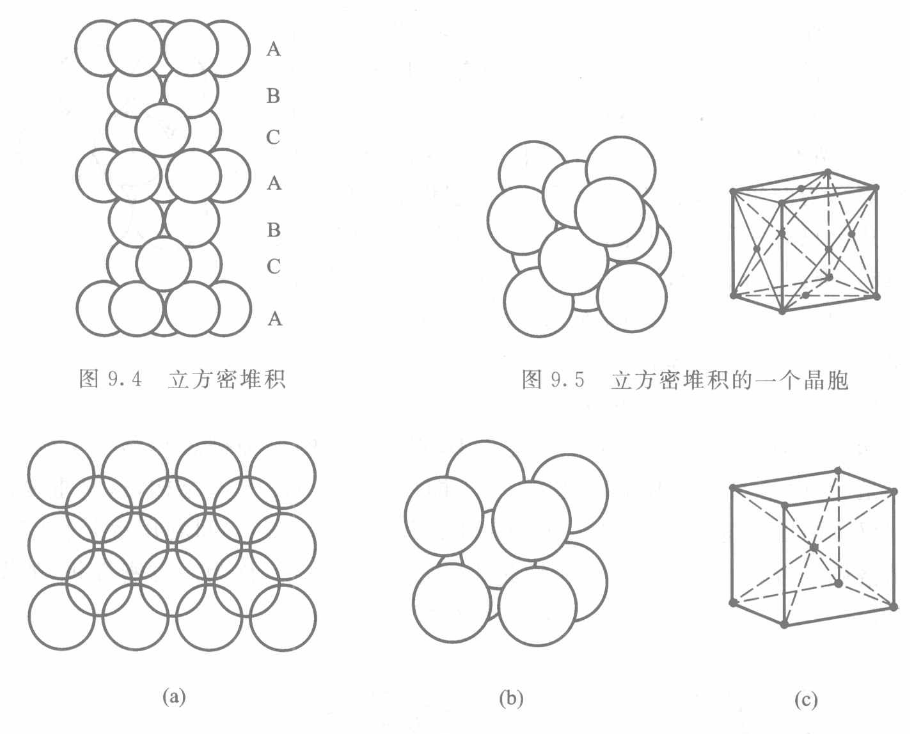


图 9.4 立方密堆积

图 9.5 立方密堆积的一个晶胞

图 9.6 体心立方堆积和一个晶胞

属于立方晶格的金属单质晶体有 Ca、Sr、Ni、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Al、Pb 等；属于密集六方晶格的金属单质晶体有 Mg、Y、La、Pr、Nd、Pm、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、Ti、Zr、Hf、Re、Ru、Cs、Co、Ni、Zn、Cd、Tl 等；属于体心立方晶格的金属单质晶体有 Li、Na、K、Pb、Cs、Ba、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe 等。

金属单质晶体除上述三种基本晶格外，还有其他较复杂的晶格。有些金属还可以有几种不同的晶体结构，例如纯铁在 910 ℃以下具有体心立方晶格，称为 α-Fe；当温度超过 910 ℃至 1 320 ℃时，则由体心立方晶格转变为立方晶格，称为 γ-Fe。

2. 金属键

对金属键本质的理解有自由电子理论和能带理论等。前面已经提到有关金属键的自由电子理论（又称自由电子气模型），用该理论可以定性地解释金属的许多性质，但由于这一模型过于简单，因此不能得到好的定量结果。能带理论可以较确切地阐述金属键的本质，本书着重介绍这一理论。

（1）能带理论的基本内容

① 金属是以高配位数的结构结晶而成，成键电子是"离域"的（即不属于任何一两个特定原子），所有成键电子都属于整个晶体。一块金属晶体可以看成是

一个"大分子",成键电子是在这个"大分子"中的"分子轨道"(一般称为公有化轨道)中运动。

② 晶体中的公有化轨道由原子轨道组合而成。

现以锂金属晶体为例,当两个 Li 原子接近时,两个 2s 轨道发生重叠,组成两个分子轨道。一个是成键分子轨道 σ_{2s},一个是反键分子轨道 σ_{2s}^*(两个 1s 轨道的重叠情况与 Li 的 2s 相似),见图 9.7。

如果是 N 个 Li 原子进行组合,则可分别形成 N 个对应于 1s 和 2s 的公有化轨道,见图 9.8。对于金属晶体来说,即使是很小的一块晶体所含的原子数也是很大的。例如,1 cm^3 的锂晶体约有 4.6×10^{22} 个锂原子,那么它们就有 4.6×10^{22} 个 2s 原子轨道,可组成同样数目能量不同的公有化轨道。在这些公有化轨道中,能量最高的和能量最低的轨道能量差约为 6.72×10^{-19}J,这样每一相邻的公有化轨道的能量差就很小了,约为 1.6×10^{-41}J。实际上这些能级的界限已经难以分清,几乎连成一片了,从而形成了具有一定上下限的能带。2s 能带的下半部分充满电子,上半部分则空着,如图 9.8 所示。

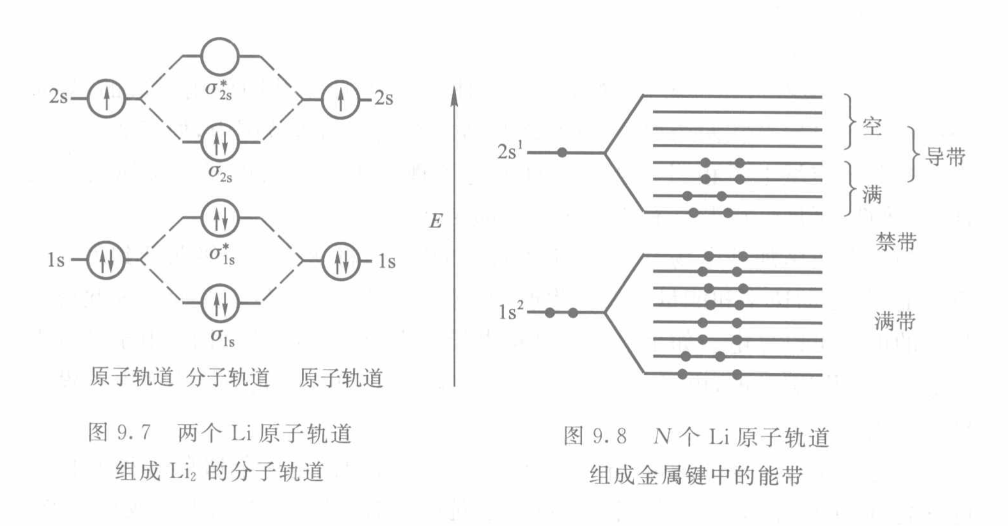


图 9.7 两个 Li 原子轨道组成 Li_2 的分子轨道

图 9.8 N 个 Li 原子轨道组成金属键中的能带

同样道理,N 个锂原子的 N 个 1s 以及其他原子轨道也都形成对应的能带,其中 1s 能带充满了电子,而其他能带则空着。

③ 由于能带中含有的公有化轨道数目等于参加组合的原子轨道数目,同时每一条公有化轨道也只能容纳 2 个自旋相反的电子,因此如果参加组合的原子轨道上充满电子,则其形成的能带也是完全充满电子的(即没有空的公有化轨道),这种能带叫做满带,例如锂的 1s 能带。如果参加组合的原子轨道未充满电子,则其形成的能带也是未充满的(即有空的公有化轨道)。在这种未满能带中的电子,吸收微小能量可迁移到带内能量稍高的空公有化轨道上,从而起到导

热、导电作用,故把未充满电子的能带称为导带。锂的 2s 能带即为导带。有未充满的能带是导体的特点。

相邻的能带(如锂的 1s 和 2s 能带)一般还隔开一段能量间隔,这段能量间隔叫带隙。正如原子中的电子不能在两条原子轨道之间“停留”一样,带隙是电子的“禁区”,电子的能量不可能落于这个区间,故把带隙叫做禁带。就像在原子形成简单分子时,形成了分立的分子轨道一样,当原子形成晶体时,便形成了分立的能带。

晶体中最重要的能带是由价电子充填的导带、与导带毗邻的空带以及它们之间的禁带。

④ 金属中相临近的能带有时可以相互重叠。例如,镁的价电子层结构为 $3s^2$,则其对应的能带应该是全充满的,那么镁似乎应该是非导体。其实镁是导体,这是为什么呢?这是由于镁的 3s 和 3p 能带互相重叠,3s 能带虽然是满的,但与它重叠的 3p 能带却是空的,仍相当于有未满的能带。

用能带理论可以较好地解释金属的某些性质,并可以解释为什么固体有导体、半导体和绝缘体之分。

(2) 能带理论的应用

① 金属某些性质的解释:能带是由晶体中 N 个原子共同作用形成的,导带中的电子不是定域在两个原子之间,而是活动在整个晶体范围内,处于非定域状态。这些非定域电子相当于金属键自由电子理论中的自由电子。金属的导电性、导热性、延展性以及具有金属光泽等都与其有关。

当向金属施加外电场时,处于未满带中的电子,将从一个能级跃迁到另一个空的能级,运动速率和能量都要发生改变(即其运动状态发生了改变),因此说导带中的电子可以导电。如果能带已经被电子占满,在外电场作用下,由于满带中的电子“挤得”满满的,电子总的运动状态不能发生变化,因此满带中的电子没有导电作用。

因为金属有未满的能带(导带),所以处于导带中的电子能吸收各种波长的可见光,使金属晶体不透明;当激发的电子跳回去时,又可发射出不同波长的光,因而使其具有金属光泽。

② 导体、半导体和绝缘体的能带结构:固体从它们的导电性能来分,可以分成导体、半导体和绝缘体等三类,它们都具有特有的能带结构。导体中有未充满的能带(也包括像金属 Mg 那样,3s、3p 能带重叠的情况),而半导体和绝缘体最高填充电子的能带是满带,能量再高的能带则是空带。如这两个能带之间的禁带宽度为 5～7 eV(1 eV 等于 1.602×10^{-19} J),则电子难以借热运动等越过禁带进入空带,因此是绝缘体,如金刚石的禁带宽度为 5.3 eV。但当禁带宽度在 2 eV以下时,一般就属于半导体。典型的半导体材料 Si 的禁带宽度为 1.12 eV,

Ge 的为 0.67 eV。

由于半导体的禁带宽度比较小，所以当受到光照或外电场等作用时，满带上的电子可以跃迁到空带(此时已是导带)上，并在满带上留下空穴。导带上的部分电子和原满带上的空穴都可以参与导电，半导体的导电性一般随温度升高而增大，就和它的能带结构有关。

有关金属单质的各论，请读者参看有关“现代化学基础”、“工科大学化学”、“普通化学”和“无机化学”等方面的参考书，这里不再介绍。

其实我们通常所见的金属单质(即纯金属)并不纯。就以铁为例，我们通常所见的铁是黑色的，很容易生锈，这是不纯的结果。如果铁的纯度达到99.95%，则铁是银白色的，还可以像黄金一样拉长，即使在 −269 ℃时拉长也不会断裂，并且这种高纯铁放置数年也不会生锈(其中的原因，读者可用前面学过的知识加以说明)。人们还发现，超高纯度铜也与用镍和铜制造的白铜一样，变得雪白银亮。高纯度的铝竟不会被酸腐蚀。虽然高纯金属材料比较贵，从而限制了其广泛使用，但由于高纯金属有许多优异的性质，故已经引起人们很大的研究兴趣。

近 30 年来金属材料科学发展十分迅速。除传统的金属材料外，相继出现了诸如超高纯金属、金属玻璃(非晶态)、准晶、微晶、低维合金(传统的材料一般都是三维块状材料，现在正向二维的薄膜材料，一维的纤维材料等低维材料方向发展)、形状记忆合金以及纳米晶(准零维的超细微粒材料)等一系列从结构到性能都有特色的新材料，预计在 21 世纪它们将获得广泛的应用。

9.2.2 合金

纯金属虽然有一些可贵的性能，但由于它们的强度和硬度都较低，而且价格也较高，不能满足工程上的各种要求，因此工业上应用并不多，而大量使用的是合金。合金是由两种或两种以上的金属元素或金属元素与非金属融合在一起所得到的具有金属特性的物质。由于组成和结构的不同，合金在性质上也有很大差异。

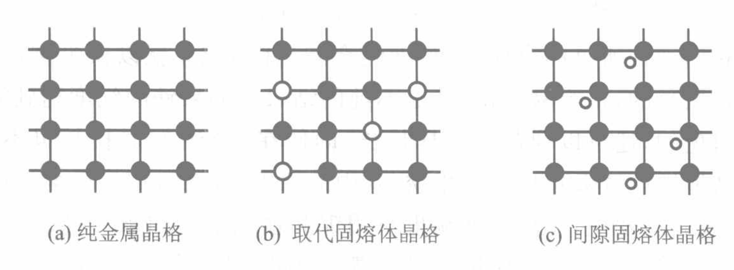
1. 合金的结构和类型

合金的种类很多，按结构特点合金可以分为机械混合物、固熔体和金属化合物三大类。

(1) 机械混合物合金　这种合金是由两种或两种以上组分混合而成的。组成该合金的组分在熔融状态时可完全或部分互溶，但在凝固时各组分金属又分别独立结晶出来。显微镜下可以观察到各组分的晶体或它们的混合晶体，整个合金不完全均匀。机械混合物合金的熔点、导电、导热等性质与组分金属的性质可有很大的区别。如纯锡和纯铅的熔点分别是 232 ℃和 327.5 ℃，而含锡 63%的铅锡合金可用作焊锡，其熔点只有 181 ℃。在钢中，渗碳体和铁素体在一定条

件下也能形成机械混合物,称为珠光体。机械混合物合金的性能取决于各组分的性能,以及它们各自的形状、数量、大小及分布情况等。

(2) 固熔体合金 一种金属与另一种(或多种)金属或非金属熔融时互相溶解,凝固时形成的组分均匀的固体称为金属固熔体。其中含量多的金属称溶剂金属,含量少的称溶质金属(或非金属)。根据溶质原子在溶剂晶格中所处位置的不同,固熔体可分为取代(置换)固熔体和间隙固熔体两种。见图 9.9。



(a) 纯金属晶格 (b) 取代固熔体晶格 (c) 间隙固熔体晶格

图 9.9 纯金属和固熔体晶体中原子分布示意图
(黑圈为溶剂原子、白圈为溶质原子)

一般来说,原子半径相近($\Delta r<15\%$)、外层电子结构相似、电负性相差不大的金属容易形成取代固熔体。例如 Ag-Au、Au-Cu、Mo-W、Fe-Cr 等合金就属于这种类型。原子半径很小的溶质原子[r(溶质)/r(溶剂)<0.59],如 H、B、C、N、O 等,易"钻入"溶剂金属晶格的间隙中,形成间隙固熔体。

无论是取代固熔体还是间隙固熔体,都保持着溶剂(基体)金属的晶体结构,基本上仍具有溶剂金属的性质。但金属(或非金属)溶质的"溶入"对溶剂金属的性能将会产生一定影响。例如黄铜(铜锌合金)比纯铜坚硬。钢(如碳钢、锰钢等)的硬度高于纯铁。特别是ⅣB、ⅤB、ⅥB 族金属的碳、氮、硼的间隙固熔体(如 ZrC、W_2C)等,熔点、硬度特别高,远超过原金属,这种合金俗称硬质合金。这是因为在形成固熔体时,溶质原子除"钻入"溶剂金属晶格间隙外,还与溶剂金属形成部分共价键的结果。

(3) 金属化合物合金 当两种金属元素原子的外层电子结构、电负性和原子半径相差较大时,所形成的金属化合物(金属互化物)称为金属化合物合金。金属化合物合金的晶格不同于原来的金属晶格。通常又分为两类:正常价化合物合金和电子化合物合金。

正常价化合物合金是金属原子间通过化学键形成的,具有固定的组成。例如,Mg_2Pb、Na_3Sb、Fe_4B_2 等就属于这类合金。这类合金的化学键介于离子键和金属键之间,其导热、导电性比纯金属差,而其熔点、硬度却比纯金属高。

大多数金属化合物属于电子化合物。这类化合物以金属键相结合,其成分可在一定范围内变化。

2. 合金材料

随着科学技术的发展，对材料的要求也不断提高。就合金材料而言，已由最初的铜、铁的合金发展到多种组成、性能各异的新合金。下面仅以形状记忆合金为例做简单介绍。

20 世纪 60 年代初的一天，美国海军军械实验室的研究人员领来一批镍钛合金丝，考虑是在制造过程中处理不当，合金丝被弄弯了，他们只能一根一根地将合金丝校直。有人顺手将校直的合金丝放在炉子旁边。这时意外的事情发生了，校直的合金丝在炉温的烘烤下，很快都恢复到原来弯曲的形状。起初，他们没有领悟到其中的原因，还是把校直的合金丝放在炉旁，结果合金丝又弯了。这种现象重复出现了多次，直到人们把校直的金属丝换了一个地方堆放，不再受到炉温的烘烤以后，合金丝才继续保持挺直的形状。

美国海军军械实验室的研究人员高度重视上述的意外事件，开始反复进行实验研究，终于发现 50%的镍和 50%的钛的合金在温度升到 40 ℃以上时，能“记住”自己原来的形状。科学家把这种现象称为“形状记忆效应”。后来，经过许多科学家的辛勤劳动，人们又发现铜锌铝合金、铜镍铝合金和铁铂合金等也具有“形状记忆效应”。科学家把这类合金叫做“形状记忆合金”。

为什么形状记忆合金具有和一般金属不同的特性呢？要阐明它的机理需要冶金学、金属物理学和化学等多种学科的知识，至今还有不少问题未能完全解释清楚。

从根本上说，形状记忆合金的特性是由其内部晶体结构所决定的。这类合金在一定的温度范围内具有一定的外形，而且合金内部的原子排列具有和外形相适应的可逆转变结构。形状记忆合金都有一定的转变温度，在转变温度以上，加工成欲记忆的形状，合金内部原子则排列成一种稳定的晶体结构。把它冷却到转变温度以下，施加外力改变它的形状，此时它的原子结合方式并未发生变化（即没有化学键的改变），只是原子离开原来的平衡位置，在邻近位置上暂时停留。如果把这种形变后的形状记忆合金加热到转变温度以上，由于原子获得了向稳定晶体结构转变所需的能量，就又重新回到原来的位置，从而使合金恢复了原来的形状。

形状记忆合金有着广泛的应用，也为宇航事业做出了很大贡献。为了将月球上收集到的各种信息发回地球，必须在月球上架设好几米的半球形天线。然而要把这种天线直接放进宇宙飞船的船舱中，是很困难的。于是，美国宇航局先用镍钛合金在 40 ℃以上制成半球形的月面天线（这种合金非常坚硬，刚度很好），再让天线冷却到 28 ℃以下。这时合金内部的结构发生变化，变得非常柔软，所以很容易把天线折叠成小球似的一团，放进宇宙飞船的船舱里。到达月球后，宇航员把折叠成小球形的天线放在月球表面上，借助于阳光照射或其他热源

的烘烤使环境温度超过 40 ℃，这时天线就像折叠伞那样自动张开，恢复了原来的形状，并迅速投入正常工作。

形状记忆合金还是连接零件的“能手”。用它做铆钉，只要先将其加热到转变温度以上，把铆钉的两脚分开并弯曲，再冷却到转变温度以下把它拉直，插入被连接零件的孔中，最后再将其加热到转变温度以上，它就会自动地把两个零件紧紧地铆住，免去了锤打的麻烦。这种铆钉尤其适合在具有化学介质、放射性介质或其他恶劣的工作环境中应用。美国制造的 F—14 飞机上的液压系统管道，由于结构紧凑而无法焊接，而用形状记忆合金制造连接套管，则解决了这个问题。

形状记忆合金在医疗器械方面也有广泛应用。例如，在治疗骨折的外科手术中，用形状记忆合金制造人工骨骼拉杆，依靠人的体温即可将骨缝接合固定，大大加快了骨折愈合的速度。此外，它还可以用来制作人造心脏瓣膜、人造关节和脑动脉瘤手术钳等。

9.3 无机非金属材料

无机非金属材料包括的范围很广，既有像单晶硅(Si)或金刚石(C)那样的非金属单质，也有像矾土(Al_2O_3)那样的由金属和非金属组成的化合物，而更多的是经高温处理工艺得到的被称之为陶瓷的非金属材料。

作为无机非金属材料的陶瓷具有耐高温、耐腐蚀、高强度(抗压)、高硬度、电绝缘等优良性能。随着科学技术的发展，陶瓷材料已从普通陶瓷材料发展到具有各种特殊性能的先进陶瓷材料(又叫精细陶瓷或特种陶瓷)，它们的出现给陶瓷工业带来新的活力。

先进陶瓷材料按化学组成可分为氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷等。此外，为了改善陶瓷的性能，有时要在陶瓷基体中添加各种纤维、晶须、超细微粒等，这样就构成了多种陶瓷基复合材料。

陶瓷材料按其使用性能可分为结构陶瓷材料和功能陶瓷材料两大类，下面分别进行介绍。

9.3.1 结构陶瓷材料

结构陶瓷突出的优点是具有耐高温、高强度、高硬度、耐磨损、抗腐蚀等性能，因此在冶金、宇航、能源以及机械等领域都有重要应用。结构陶瓷种类繁多，下面只介绍其中的几种。

1. 氮化硅(Si_3N_4)陶瓷材料

氮化硅陶瓷材料是一种新型结构材料。由于材料中的粒子是靠共价键结合

的(属原子晶体),因此具有熔点高、硬度大、绝缘性能好、抗氧化性能优良、耐酸、热膨胀系数小等特点,且工作温度保持在 1 200 ℃时其强度不会下降,还具有优良的力学性能,被称为“像钢一样强,像金刚石一样硬,像铝一样轻”的结构陶瓷材料。它可用作轴承、燃气轮机的燃烧室、无水冷陶瓷发动机中的活塞顶盖和机械密封环等。

2. 氧化锆(ZrO_2)增韧陶瓷材料

针对陶瓷材料的抗机械冲击性差等不足,1977 年克劳森(N. Claussen)在陶瓷中添加氧化锆,改变其显微结构,从而提高了陶瓷的强度和断裂韧性(应该了解强度和韧性的区别:前者指的是抵抗静态应力的性能,后者则是抵抗动态应力的性能)。许多陶瓷材料通过氧化锆增韧后,拓宽了应用范围,它可以代替金属制造模具、泵机的轮叶和发动机构件等。用氧化锆增韧陶瓷做成的剪刀,既不会生锈,也不导电,可以用来剪切带电的导线。

3. 新型透明陶瓷材料

现代电光源对于灯管材料的耐高温、耐腐蚀性以及透光性有很高的要求。新型透明陶瓷材料的出现,引起了电光源发展过程中的一次重大飞跃,带来了巨大的社会效益和经济效益。氧化铝透明陶瓷是高压钠灯(工作温度 1 200 ℃,腐蚀性强)很理想的灯管材料,它在高温下不与钠蒸气发生反应,又能把 95%以上的可见光传送出来,这种灯是目前世界上发光效率最高的灯。

一般陶瓷不透明的主要原因是由于有杂质、小气孔、晶界等对光的散射和吸收。通过选用高纯原料和合理工艺,已研制出多种透明陶瓷材料。用氧化铝、氧化镁混合在 1 800 ℃高温下制成的全透明镁铝尖晶石陶瓷,外观很像玻璃,硬度大、强度高、化学稳定性好,可以作为飞机的挡风材料,也可以作为高级轿车的防弹窗、坦克的观察窗以及飞机、导弹、雷达天线罩等。氧化钍－氧化钇透明陶瓷的熔点高达 3 100 ℃。

9.3.2 功能陶瓷材料

功能陶瓷材料是以声、光、电、磁、热和力学性能及其相互转换为主要特征的材料。它的种类繁多,已在能源开发、空间技术、生物技术、计算机技术、电子通信、信息处理等方面得到广泛应用。当前功能陶瓷正向可靠性高、微型化、薄膜化、多功能和高效能等方向发展。下面分别介绍几种重要的功能陶瓷材料。

1. 压电陶瓷材料

压电材料是实现机械能与电能相互转换的工作物质。当压电材料受到机械应力时,会引起电极化,其极化值与机械应力成正比,符号则取决于应力的方向,这种现象称为正压电效应;反之,材料在电场作用下,产生一个在数量上与电场强度成正比的应变,这种现象称为逆压电效应。

压电陶瓷材料是一种应用较早的功能陶瓷。由于压电陶瓷具有机械能与电能之间的转换和逆转换的功能,因此压电陶瓷的应用十分广泛。如压电陶瓷在非常强的机械冲击波作用下,可把以极化强度的形式储存在压电陶瓷中的能量在微秒级的瞬间释放出来,产生瞬间电流达 10 万安培的高压脉冲,用于原子武器的引爆。而压电陶瓷逆压电效应的典型应用是将交流电信号转换成机械震动,如用于超声波发射、压电扬声器等。压电材料现在还广泛地用作声表面波器件,用于电视(制作滤波器)、雷达(制作延迟线)等。当然,压电陶瓷与压电单晶体相比,虽然价格便宜,但在材料的均匀性、重复性和稳定性等方面还有差距。因此在某些要求很高的器件制作时,目前还是采用单晶材料,近年来出现的纳米陶瓷有望克服原有压电陶瓷的某些缺点。

2. 敏感陶瓷材料

电性能随热、湿、气、光等外界条件的变化而发生敏感改变的陶瓷统称敏感陶瓷。通过不同的掺杂和加工工艺可以得到对周围环境起敏感反应的各种敏感陶瓷材料。

(1) 热敏陶瓷　电阻率随温度的变化发生明显改变的陶瓷称为热敏陶瓷。用它制成的一类陶瓷元件称温度敏感陶瓷元件,是一种温度传感器。根据陶瓷的阻温特性可以制成测温仪、控温仪等。电饭锅的温控,某些军事装备中需要在特定温度下工作的元器件的正常工作,都需要这种陶瓷制成的热敏元件。

(2) 湿敏陶瓷　外界湿度改变时,陶瓷表面通过吸附水分子后改变了表面导电性和电容性,这种陶瓷称为湿敏陶瓷。用它可以制作指示周围环境湿度的湿度传感器,这种传感器随相对湿度增加,阻值下降,由阻值的变化来指示大气的相对湿度。湿敏陶瓷也有很多种,其中烧结型湿度传感器是多孔结构,以便有更多的表面吸湿。其典型的系统有:$MgCr_2O_4$ 系、$ZnCr_2O_4$ 系和 $ZnO-Li_2O-V_2O_5$ 系等。湿敏陶瓷广泛应用于家电(如电炊灶食品防热、控制烹调)、汽车(如防止车窗结雾)、食品(如食品干燥)等行业以及各种空调设备、集成电路内非破坏性湿度检测等。

(3) 气敏陶瓷　气敏陶瓷是一种对气体敏感的陶瓷。早在 20 世纪 30 年代,人们就发现 Cu_2O 的电导率随水蒸气吸附而改变的现象。1962 年以后,日、美等国先后对 SnO_2、ZnO、Fe_2O_3、ZrO_2 以及 TiO_2 等系列半导体气敏元件进行实用性研究,取得了突破性进展。半导体气敏陶瓷,由于它的灵敏度高,可以检测氧化性气体、还原性气体和可燃性气体等,因此作为敏感材料的应用前景十分广阔。

不仅半导体陶瓷可以作为气敏陶瓷,离子导电陶瓷也可以作为气敏陶瓷使用。传统的陶瓷是良好的绝缘体,但陶瓷也可以是电子导电体、离子导电体和半导体导电体等。

首先简单介绍电子导电体。在氧化物陶瓷中,离子的外层电子通常受到原子核的较大吸引力,束缚在各自的离子上,即使加不高的外电场,这些价电子也不能自由运动成为"自由电子",所以氧化物陶瓷通常是不导电的绝缘体。但如果把某些氧化物加热,或者用其他方法激发,使外层电子获得足够的能量,以克服原子核对它的吸引,摆脱原子核对它的控制,成为"自由电子",则氧化物陶瓷就成为了电子导体或半导体。氧化锆陶瓷、氧化钍陶瓷以及由复合氧化物组成的铬酸镧陶瓷都是新型高温电子导电材料,可作为高温设备的电热材料。它们与金属电热材料相比,最大的优点是更耐高温和具有良好的抗氧化能力。金属电热材料中最常见的是镍铬丝,在空气中最高的使用温度是 1 100 ℃;昂贵的铂丝、铑丝,在空气中的最高使用温度也只有 1 600 ℃;采用难熔金属钽、钼、钨等做电热体,使用温度可达 2 000 ℃,但必须用氮、氩等气体保护或在真空下工作,否则它们将很快被氧化而无法继续使用。

现在常用的两种陶瓷导电材料是碳化硅和二硅化钼,它们的使用温度也比不上氧化锆、氧化钍、铬酸镧陶瓷。碳化硅的最高使用温度为 1 450 ℃;二硅化钼的最高使用温度为 1 650 ℃,但它的机械强度不高,质地很脆,很容易断裂。

稳定的氧化锆陶瓷的最高使用温度为 2 000 ℃,它在高温下的导电性能很好,基本上为电子导体。但是,在低温特别是在室温下导电性能不好,作为电热材料就得在高温设备中用其他热源进行预热;另外,氧化锆的负电阻温度系数较大,即温度升高时电阻大大降低,使得通过的电流大大增强,这就给操作控制带来困难。因此氧化锆作为电热材料的广泛应用还有许多研究工作要做。

在离子型晶体中,带电离子的运动虽然受到限制,但仍能以扩散形式发生移动,从而产生离子导电。在外电场的作用下,离子沿电场方向运动的概率增大,产生离子电流。

稳定的氧化锆陶瓷在高温时不仅产生电子导电,也会因氧离子的运动而产生离子导电。因此,凡是在高温下需要测量或控制氧气含量的地方,都可以采用氧化锆陶瓷氧气敏感元件。

除了上述三种敏感陶瓷外,还有光敏陶瓷、压敏陶瓷等,这里就不再一一介绍了。

3. 高温超导陶瓷

在 20 世纪 60 年代末,就曾发现具有钙钛矿结构的($Ba_{1-x}Pb_xTiO_2$)陶瓷是超导体。但临界温度(T_C)很低,没有实用价值。1986 年,贝德诺兹(Bednorz)和米勒(Müller)发现 La-Ba-Cu-O 系氧化物材料存在 35 K 的超导转变。1987 年由美国和中国分别独立发现的 Y-Ba-Cu-O 体系 T_C 为 90 K,用液氮冷冻即可实现超导(氮的沸点为 77 K)。以后又发现了 Bi-Sr-Ca-Cu-O、Tl-Ba-Ca-Cu-O 等一系列具有高温超导性能的新材料,高温超导材料的广泛应用前景受

到全世界的瞩目。

4. 生物功能陶瓷材料

生物功能陶瓷是功能陶瓷的一个重要分支，种类也很多。目前主要用于人工骨或人造关节、形态修复和整形外科材料、人造牙根和假牙等。羟基磷灰石陶瓷就是一种生物陶瓷材料，将它植入人体内与其他材料相比有显著的优点：它的组成接近于生物骨质的无机成分，强度接近天然致密骨，生物相容性好，随着羟基磷灰石的降解和新骨的长入，新骨与材料直接结合并融为一体。因此，先进生物陶瓷材料的研制越来越受到人们的重视。

9.4 有机高分子材料

由几个或几十个原子通过化学键结合在一起，相对分子质量在几十到几百的分子叫小分子。而高分子是指相对分子质量可达几万到几百万的一类化合物（或称聚合物），聚合物是由许多小分子聚合而成的。聚合物分为三类：有机聚合物，无机聚合物和金属配位聚合物。我们这里只讨论有机聚合物（有机高分子化合物）。

9.4.1 有机高分子化合物的组成

有机高分子化合物（也称高聚物），虽然它的相对分子质量非常大，但其基本化学结构并不复杂，一般都是由一个或若干个简单的结构单元重复连接而成。这些重复的结构单元称为链节，有机高分子化合物分子中所含的链节数称为聚合度。例如聚氯乙烯的结构式：

$$-CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-$$

此结构式也可简写成$\left[CH_2\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\right]_n$，其中 $-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-$ 为链节，n 为聚合度。

显然，有机高分子化合物分子的聚合度可以用来衡量其分子的大小。不过，同一种有机高分子化合物的分子所含有的链节数并不完全相同，因此它们的相对分子质量也有差异。事实上，有机高分子化合物没有确定的相对分子质量和确定的聚合度。它是由许多链节结构相同而聚合度不同的大分子化合物混合而成的，其相对分子质量和聚合度分别指的是其平均值。

各种有机高分子化合物由不同的结构单元组成，能够产生这些结构单元的低分子化合物称为单体。氯乙烯就是产生聚氯乙烯结构单元的单体。

9.4.2 有机高分子化合物的合成

有机高分子化合物是由低分子有机物(单体)相互连接在一起而形成的,这个形成的过程就称为聚合反应。聚合反应类型很多,根据聚合反应的方式,主要可分为加成聚合(简称加聚)和缩合聚合(简称缩聚)两种基本类型。

1. 加聚反应

具有不饱和键(含有双、三键)的单体经加成反应形成有机高分子化合物,这类反应称为加聚反应,其产物称为加聚物。例如,聚氯乙烯是由一种单体氯乙烯聚合而成[如式(9.1)所示],属均聚物;丁苯橡胶是由丁二烯、苯乙烯两种单体聚合而成[如式(9.2)所示],属共聚物。

$$n\mathrm{CH_2{=}CH(Cl)} \xrightarrow{\text{均聚反应}} \mathrm{\left[CH_2{-}CH(Cl)\right]}_n \tag{9.1}$$

氯乙烯　　聚氯乙烯

$$n\mathrm{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2} + n\,\mathrm{C_6H_5{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{\text{共聚反应}} \mathrm{\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CH_2\right]} \tag{9.2}$$

丁二烯　　苯乙烯　　丁苯橡胶

由聚氯乙烯可以制成聚氯乙烯纤维——氯纶。氯纶的特点是:保暖性强,比棉花高50%;耐腐蚀,不怕任何酸碱;弹性较强,大于棉纤维但略逊于羊毛;不起皱;电绝缘性和吸湿性好;易干等。因此它特别适于做化工及化学实验室的防护服装。

氯纶的致命缺点是耐热性太差,65 ℃即发生收缩,75 ℃软化粘连。因此,不能用高于50 ℃的热水洗;穿着时不能靠近火炉或暖气片等高温热源;染色性也差,且不耐光。

2. 缩聚反应

顾名思义,缩聚反应是指单体在聚合过程中,同时缩减掉一部分低分子化合物的反应。由缩聚反应得到的聚合物称为缩聚物。在缩聚反应中,由于有一部分低分子缩减掉了,因而缩聚物的链节与单体有所不同。例如当己二酸与己二胺进行缩聚反应时,己二酸分子上的羧基与己二胺分子上的氨基相互在各自分子两端发生缩合,生成聚酰胺-66(尼龙-66)[见式(9.3)],聚酰胺-66的每个链节都是由己二酸与己二胺分子间脱水缩合而成的[见式(9.4)]。

$$n\mathrm{NH_2{-}(CH_2)_6{-}N(H){-}H} + n\mathrm{HO{-}C({=}O){-}(CH_2)_4{-}COOH} \longrightarrow$$

己二胺　　己二酸

$$\left[NH-(CH_2)_6-NH\underset{\underset{O}{\|}}{C}(CH_2)_4\underset{\underset{O}{\|}}{C} \right]_n + (2n-1)H_2O \tag{9.3}$$

尼龙-66

$$NH_2-(CH_2)_6-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\boxed{H+HO}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-COOH \longrightarrow$$

己二胺　　　　己二酸

$$NH_2-(CH_2)_6-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-COOH+H_2O \tag{9.4}$$

9.4.3 有机高分子化合物的结构和性能

有机高分子化合物常温下常以固态或液态存在。固态高聚物按其结构形态可分为晶态和非晶态。前者分子排列规则有序，而后者分子排列无规则。同一种有机高分子化合物可以兼具晶态和非晶态两种结构。大多数的合成树脂都是非晶态结构。

组成有机高分子链的原子之间以共价键结合。有机高分子化合物分子按照几何形状，可分为链型和体型两种，如图 9.10 所示。不同有机高分子化合物性能间的差别，与其分子结构、分子间作用力、分子链的柔顺性、聚合度和分子的极性等因素有关。

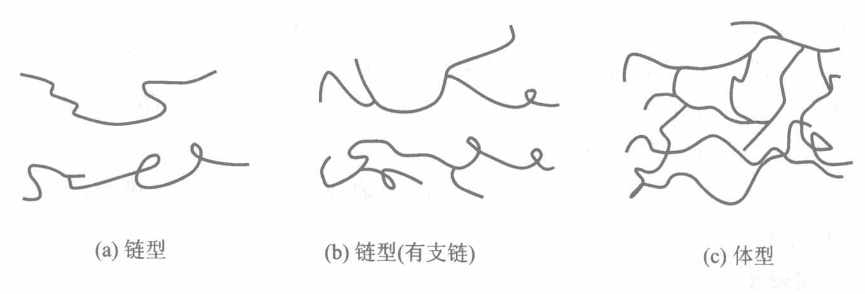


图 9.10 高聚物分子结构示意图

1. 有机高分子链的结构和性能

链型(包括带支链的)有机高分子化合物的长链分子通常呈卷曲状，且相互缠绕，显示一定的柔顺性和弹性。由于高分子链间作用力较弱，大多数链型有机高分子化合物可溶于适当的溶剂中，且加热时会变软，冷却时又变硬，可反复加工成型，被称为热塑性高聚物。聚氯乙烯、未硫化的天然橡胶、高压聚乙烯等链型有机高分子化合物，都是热塑性高聚物。

体型高聚物是链型(含带支链的)高聚物分子间以化学键交联而形成的具有空间网状结构的有机高分子化合物，一般弹性和可塑性较小，而硬度和脆性较

大;在一般溶剂作用下不溶解,一次加工成型后不再能熔化,故又称为热固性高聚物。体型高聚物具有耐热、耐溶剂和尺寸稳定等优点。如酚醛树脂、硫化橡胶以及离子交换树脂等都是体型高聚物。

2. 有机高分子化合物的物理形态

非晶态链型高分子化合物无确定的熔点,在不同的温度范围内可呈现三种不同的物理形态,即玻璃态、高弹态和黏流态(见图 9.11)。

由图 9.11 可以看出,当温度低于 t_g 时,由于高分子的热运动和链节的自由旋转都较困难,高分子化合物处于像玻璃一样硬的状态,称为玻璃态,t_g 称为玻璃化温度。常温下的塑料就是处于这种状态。当温度升至 t_g 与 t_f 之间时,高聚物的高分子链仍不能自由移动,但其链节可以自由转动。此时,在较小的外力作用下,可产生较大的形变,除去外力后又能逐渐恢复原状,像橡胶那样表现出很高的弹性,这种状态称为高弹态(也称橡胶态)。当温度升至 t_f 以上时,高分子链可以自由移动,高聚物处于可流动状态,称为黏流态,t_f 称为黏流化温度。t_g 的高低决定了它在室温下所处的状态,以及是橡胶还是塑料等。t_g 高于室温的高聚物常称为塑料,低于室温的常称为橡胶(见表 9.1)。用作塑料的高聚物 t_g 要高;而用作橡胶时,t_g 与 t_f 之间的差值则决定了橡胶类物质的使用温度范围。

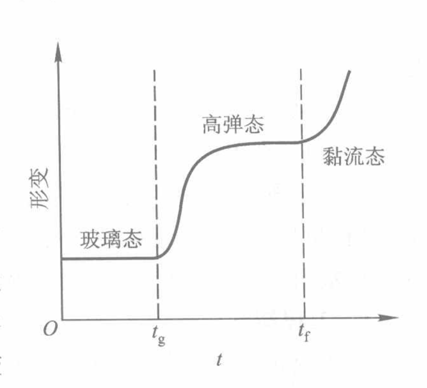


图 9.11 链型非晶态聚合物的物理形态与温度的关系

表 9.1 一些非晶态高聚物的 t_g、t_f 值

高聚物	t_g/ ℃	t_f/ ℃
聚氯乙烯	81	175
聚苯乙烯	100	135
聚甲基丙烯酸甲酯	105	150
聚丁二烯(顺丁橡胶)	−108	—
天然橡胶	−73	122
聚二甲基硅氧烷(硅橡胶)	−125	250

9.4.4 重要的高聚物

高聚物的种类繁多,若按其性质和用途来分类,可分为塑料、纤维和橡胶三大类(当然还有黏合剂和涂料);若按高聚物主链的元素组成分类,也可分为三大

类，即碳链类（高聚物的主链完全由碳原子组成，而取代基可以是其他原子）、杂原子链类（高聚物主链上除了碳原子外，还有氧、氮、硫等杂原子）以及元素有机聚合物（高聚物主链上没有碳原子，而是由硅、氧、磷、硫、氮、硼、铝等原子组成，其侧基可为含碳氢的有机基团）；若按应用功能分类，可分为普通聚合物和功能高分子。

塑料、橡胶、合成纤维（如尼龙、涤纶和腈纶等）的用途大家早已熟悉。功能高分子同样有广泛的应用。功能高分子包括：光敏型高分子（感光树脂、光致变色高分子、光刻胶和光导电高分子等），导电型高分子（高分子半导体、高分子导体和超导高分子等），高分子催化剂与试剂，微生物降解高分子，交换型高分子（离子交换树脂和电子交换树脂），生物医药高分子（高分子药物、医用高分子和仿生高分子等），吸附型高分子（高分子吸附性树脂、高分子絮凝剂和高吸水性树脂等）和膜型高分子（包括各种分离膜、缓释膜和其他半透型膜材料等）。下面仅就工程塑料、功能高分子以及涂料做一简单介绍。

1. 工程塑料

一般说来，凡是可以作为工程材料（结构材料）的塑料都叫做工程塑料。它出现于 20 世纪 60 年代，由于其机械强度好，可以代替金属用作工程材料。这类材料能承受一定的外力作用，并有良好的机械性能、电绝缘性、耐磨性和化学稳定性等，即使在较高或较低的温度下仍能保持其优良性能。因此，工程塑料在机械制造、仪器仪表、交通运输和化学工业等领域都得到广泛应用。下面简要介绍几种主要的工程塑料。

（1）聚酰胺　聚酰胺是力学性能优良的热塑性工程塑料，其结构式为

$$\left[-NH-R_1-NH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}- \right]_n$$

由于它具有优良的机械强度、耐磨性、自润滑性以及较好的无音性，因此用于制造各种轴承、齿轮和泵叶轮等；又由于它的耐油性能好，故可用来生产输油管、高压油管及储油容器等。

聚酰胺纤维（商品名尼龙，也叫锦纶）具有抗撕裂强度高、抗冲击性能优异以及耐疲劳等优点，主要用于制作降落伞、渔网、宇航飞行服、丝袜和针织内衣等。由于它与橡胶的黏附力好，因此可用于制造轮胎帘子线。

（2）聚甲醛　聚甲醛的结构式为 $\left[O-CH_2 \right]_n$，是一种没有侧链、高密度、高结晶性的链型聚合物，属具有优良综合性能的通用工程塑料。它的机械强度大，刚性高，尺寸稳定性好，且原料来源丰富，价格便宜，生产工艺、设备简单。聚甲醛可以代替各种有色金属与合金，可用作汽车零部件、汽车轴承、自来水和煤

气工业的管件等，是一种很有发展前途的塑料。

(3) 聚碳酸酯　聚碳酸酯是一种新型的热塑性工程塑料，其结构式为

$$\left[-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}- \right]_n$$

聚碳酸酯的抗冲击强度特别突出，并有很高的抗张、抗弯以及抗压强度，同时在很宽的温度范围内和潮湿的条件下仍具有优异的电性能。聚碳酸酯透明、无毒、易加工成型，因此被广泛用来制作机械零件和齿轮、汽车外壳及电容器和其他高级绝缘材料等。

(4) 聚砜　聚砜是一种无定形热塑性工程塑料，其结构式为

$$\left[-O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C_6H_4-O-C_6H_4-\underset{O}{\overset{O}{\underset{\|}{\overset{\|}{S}}}}-C_6H_4- \right]_n$$

聚砜分子链中由于含有相当数量的苯环，因而降低了分子的柔顺性，增加了链的刚性和热稳定性，可在150 ℃下长期使用。在较高的温度下聚砜材料仍能保持在常温下所具有的各种机械性能和硬度。它在强度、蠕变性和耐热性方面接近热固性塑料。

表9.2给出了上述四种工程塑料的一些性能。

表9.2　聚碳酸酯等四种工程塑料的性能

性能	聚碳酸酯	聚酰胺-66	聚甲醛	聚砜
密度/$(g \cdot cm^{-3})$	1.20	1.15	1.41	1.24
玻璃化温度/℃	150			196
熔融温度/℃	220～230	250～260	160～175	
热变形温度/℃	130～140		110～124	174
抗张强度/$(kg \cdot cm^{-2})$	600	600	700	715
抗弯强度/$(kg \cdot cm^{-2})$	770～920		800～1 100	1 078
抗冲击强度(悬臂式)/$(kg \cdot cm \cdot m^{-2})$	10.8～15.2	10.8	7.6	6.9
洛氏硬度	118	108	120	120
抗压强度/$(kg \cdot cm^{-2})$	750～850	910～980	1 075～1 265	977
击穿电压强度/$(kV \cdot mm^{-1})$	～20	>20	>20	>20
可燃性	自熄		自熄	自熄

2. 功能高分子

功能高分子材料是一类具有特定的物理、化学和生物等功能的高分子材料。这种材料种类很多，用途广泛，是目前高聚物开发研究非常活跃的领域。制备功能高分子材料的方法主要有两种，一是先合成含有功能基团的单体，然后再通过聚合反应得到；二是通过化学反应，在原有的高分子链上引入功能基团得到。下面对几种有重要用途或广泛应用前景的功能高分子做简要介绍。

(1) 导电高分子　高分子材料一般具有绝缘性，这是由其结构所决定的。例如聚乙烯或聚苯乙烯，分子链通过 σ 键连接，电子不能移动，所以是绝缘体。但是聚乙炔类高分子，分子中存在共轭 π 键，π 电子可在整个共轭体系中自由流动，因此具有导电性。从实用性来看，最主要的导电高分子材料有两种：① 具有共轭碳链的高分子(如聚乙炔、聚苯)；② 主链含有杂原子的共轭高分子(如聚苯胺、聚吡咯)。

$$\text{-}[CH{=}CH]_n\text{-}$$

聚乙炔　　聚苯　　聚苯胺　　聚吡咯

导电高分子材料比金属材料轻，且具有高分子所特有的可塑性、良好的机械柔顺性、成膜性、透明性及黏着性，主要应用研究是制作塑料电池、太阳能电池和透明电极等。用导电高分子材料作成的塑料电池具有质量轻、工作电压高、输出功率大等优点。聚乙炔的缺点是稳定性和加工性能较差。聚苯胺、聚噻吩的稳定性比聚乙炔好，已引起人们的重视。

(2) 聚合物光纤　光纤是光导纤维的简称，是一种利用光在玻璃或塑料制成的纤维中的全反射原理而达成光传导的工具。聚合物光纤由高折射率的均匀塑料芯材和低折射率的塑料涂层(又称鞘材)组成。光线能在芯部沿两层材料的界面以反复全反射的形式被传送。因芯材的种类不同，光纤可分为石英光纤、玻璃光纤以及聚合物光纤等三类。三类光纤中，前两类的传输损耗小，而聚合物光纤的传输损耗大。石英光纤在长距离通信方面已经实用化，玻璃光纤也已在医疗检测用的胃镜等方面得到应用。但无机光纤的缺点是价格高、易断、加工性能差等。聚合物光纤光传输损耗虽大，不利于远距离光通信，但价格便宜、轻便、韧性好、耐冲击强度高，加工性能好，因此在短距离通信、光传感器等方面的应用已实用化。从发展的角度来看，为建立高速信息网络中心，电话、电传、电视等各种通信手段都可以进入网络，需要进行频繁的连接，聚合物光纤的优点将更加突出。因此，近年来对聚合物光纤的开发研究已引起更大的关注。

已达到实用化的聚合物光纤芯材主要采用聚甲基丙烯酸甲酯，鞘材主要采用氟塑料。如用氘原子取代聚甲基丙烯酸甲酯酯基上的氢原子，传输损耗可大大降低，但价格昂贵。

(3) 高吸水性高分子材料　所谓高吸水性高分子材料是指具有与水接触后能迅速吸收高于自身质量数百倍以上水的高分子材料。在日常生活中能吸收水分的物质很多,如聚氨酯海绵、棉花、手纸等。它们能够吸收的水分最高可达自身质量的20倍。然而我们这里所要介绍的高吸水性高分子材料是指其吸水能力超过自身质量数百倍甚至上千倍的树脂,它属于功能高分子范畴。

最早的高吸水性高分子材料是在1974年由美国农业部的研究人员研制成功的。这类高分子材料可用淀粉、纤维素等天然高分子与丙烯酸、苯乙烯磺酸进行接枝共聚得到,也可用聚乙烯醇与聚丙烯酸盐交联得到。由于其重要的应用价值,在科研和生产方面都得到了快速发展。

高吸水性高分子材料的结构主要具有以下特点:

① 分子中具有强吸水基团,如羟基、羧基等,能够与水分子形成氢键或其他化学键,因此对水等强极性物质有很强的吸附能力;

② 聚合物为体型高分子,在溶剂中一般不溶,吸水后能迅速溶胀,体积增大许多倍,由于水被包裹在呈凝胶状的分子网络内部,不易流失和挥发;

③ 具有较高的相对分子质量,相对分子质量的增加,会使溶解度下降,吸水后的机械强度增加,同时吸水能力也可以提高。

正是基于上述考虑,人们已合成出淀粉衍生物系列、纤维素衍生物系列以及聚丙烯酸和聚乙烯醇系列等高分子吸水剂。

高吸水树脂中的强亲水基团对水的吸附作用强烈,它很容易被水溶胀;而交联构成的三维结构又阻止树脂的溶解,因此构成含有大量水的凝胶状物质。当受到外力或者植物吸收时,所吸附的水分可以源源不断地脱附出来。

高吸水性高分子由于具有特殊的吸水性能,从一开发就被用来代替纸浆和吸水纸作为吸收材料,并引起了卫生餐巾、生理卫生巾和纸尿布制造商的兴趣。此外,这类高分子材料的高度保水性能,使其在农用保水剂、保墒剂、泥浆凝固剂、混凝土添加剂和保鲜包装材料等方面也都具有广阔的应用潜力。

3. 涂料

涂料是指涂布在物体表面能形成具有保护和装饰作用膜层的材料。早期涂料所用的原料主要是天然的油和树脂,因此被称为"油漆"。当然,现在涂料所包括的范围已远远超过原来定义的范围。现在的涂料不仅需要有聚合物,还需要各种无机和有机颜料以及助剂和溶剂的配合,以获得各种性能。

(1) 涂料的组成及作用　涂料虽然有许多种,但通常它们都由四种主要成分组成,即成膜物质、颜料、溶剂和助剂。

成膜物质是形成涂层(或称涂膜,也叫漆膜)的物质,它在涂料的储存期内应相当稳定,不发生明显的物理和化学变化。涂布成膜后,在规定条件下,要迅速形成固化膜层。

成膜物质一般是天然油脂、天然和合成树脂等。

颜料不仅起装饰作用，并对物体表面起抗腐蚀、防污等保护作用，还可以增加机械强度、耐久性等。涂料用颜料，可为无机颜料，如氧化锌（白色）、铅丹（红色）、黄铅（黄色）、普鲁士蓝（蓝色）、铬绿（绿色）等；亦可以为有机颜料，如甲苯胺红、酞菁蓝和耐光黄等。

溶剂不仅能降低涂料的黏度、调节流变性，以符合施工工艺的要求，且对漆膜的形成质量也很关键。正确地使用溶剂可提高漆膜的物理性质，如光泽、致密性和改进基材的润湿性以增加漆膜的附着力等。

助剂在涂料中用量虽小，但对漆料的储存、施工性以及对所形成漆膜的物理性质都有明显的作用。

（2）涂料的成膜机理　涂料涂布在被涂物上，由液态（或粉末状）变成固态薄膜的过程称为涂料的成膜过程（或称涂料的固化），一般叫涂料的干燥。涂料主要靠溶剂挥发、熔融、缩合、聚合等物理或化学作用成膜。其成膜机理随涂料的组成和结构的不同而异，一般可分为非转化型（溶剂挥发、熔融冷却）、转化型（缩合反应、聚合反应）和混合型（即物理和化学作用结合）三大类。

（3）涂料的应用　涂料有广泛的应用，这里只简单举几个例子加以说明。例如在火箭的外壳涂上一层又轻又薄的耐高温漆，就好像给火箭穿上了一件石棉衣，能阻止火箭因高速飞行而在表面产生的几千度高温传到火箭内部去；又因为涂料的慢慢消融，可以消耗部分热量。由于在高温下，涂料可逐渐形成一层和外壳牢固结合的碳化层，该碳化层就像一道隔热的屏障，把大部分热量隔绝，避免了过多的热量传到火箭内壳去，使火箭内各种仪表能正常工作。

绝缘漆是一种重要的绝缘材料。用绝缘漆包裹起来的铜丝（漆包线）可绕成电机的转子和定子，在电器仪表中有很多用途。

不去锈涂料是一种新型涂料，用于钢铁设备的防腐蚀表面涂层。施工涂布时可以免除繁重的人工去锈和机械去锈处理，不仅大大提高了劳动生产率，而且也保护了环境和操作人员的健康。不去锈涂料是一种以磷酸－亚铁氰化钾为转化液，环氧树脂－煤焦油为主要成膜液的化锈涂料。它的作用原理是涂料中的转化液能将铁锈转化为具有保护性能的蓝色颜料及磷酸盐，由于在不去锈涂料中的树脂是成膜液的主要成分，它可提高蓝色颜料及磷酸盐的机械强度，形成的一层薄薄的树脂膜加强了其附着力和保护性。

涂料在建筑上应用极广，有防水涂料、防火涂料和防腐蚀涂料等。上述涂料在室内装修时，还有装饰性作用。但在选用装饰性涂料时一定要注意，尽量选用毒害作用小的涂料。一般情况下，新装修好（或有新油好的家具）的房间不要马上住人，应敞开窗户让其干燥一段时间，使有害物质尽量散去，以免造成人身伤害，这方面的教训已经很多了。

现在很流行的红木家具，在使用时有些人会患上接触性皮炎。一般是接触1～4天后，接触部位的皮肤出现红斑、丘疹、丘疱疹，严重的可出现肿胀、水疱、糜烂、渗液等。有时不仅接触部位出现皮疹、瘙痒，而且全身皮肤都会出现皮疹等反应。其原因是红木家具大部分是以生漆作为涂料油，而生漆中含有漆酚，它对人体皮肤有腐蚀和中毒作用，易引起皮炎等过敏反应(也叫漆疮)。

9.5 复合材料

前面简单地介绍了金属材料、无机非金属材料和有机高分子材料，它们各有其优缺点。如果将两种或两种以上不同的材料通过复合工艺组合成新的复合材料，不仅能克服单一材料的缺点，而且会产生单一材料通常不具备的新性能。

复合材料中一类组分为基体，起粘接作用；另一类为增强体，起增强作用。高分子(塑料、树脂)、金属、陶瓷等材料都可以作为基体，掺入增强体后就成为复合材料了。

自然界的许多物质都可以看成复合材料。竹材和木材是纤维素(抗拉强度大)和木质素(把纤维粘接在一起)的复合物；动物的骨骼是由硬而脆的无机磷酸盐和软而韧的蛋白质骨胶复合而成的既强又韧的物质。在自然界的启发下，人类利用复合原理在生产和生活中创造了许多人工复合材料。如在泥浆中掺入稻草秆，就是最原始的建筑用复合材料；现在建筑工程中用的混凝土是水泥、沙、石子组成的复合材料；轮胎是橡胶和纤维的复合体等。

复合材料的品种繁多，按增强体的形态可分为：颗粒增强复合材料、夹层增强复合材料和纤维增强复合材料，见图9.12。

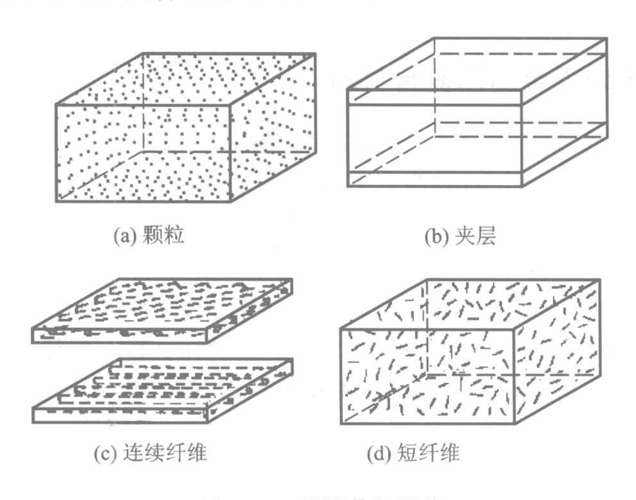


图9.12 增强体的形状

目前发展较快的是纤维增强复合材料，按基体可分为三类：树脂基复合材料、金属基复合材料和陶瓷基复合材料。

9.5.1 纤维增强树脂基复合材料

1. 玻璃钢

玻璃钢是由玻璃纤维和不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂、有机硅树脂等复合而成的。如将玻璃熔化并以极快的速度拉成细丝，则这种玻璃纤维非常柔软，可用来纺织。玻璃纤维的强度很高，比天然纤维或化学纤维高出 5～30 倍。在制造玻璃钢时，可将直径 5～10 μm 的玻璃纤维制成纱、带材或织物加到树脂中，也可以把玻璃纤维切成短纤维加到基体中。玻璃钢不仅强度高、质量轻、绝缘性能好，而且耐腐蚀、抗冲击性强。它已广泛应用于飞机、汽车、轮船、建筑、石油化工设备和家具等行业。

2. 碳纤维增强塑料

碳纤维是将有机纤维（如聚丙烯腈纤维）在 200～300 ℃的空气中加热使其氧化，再在 1 000～1 500 ℃的稀有气体中炭化制得的，具有耐高温、质轻、硬度大和强度高等特点。

碳纤维增强塑料是根据使用温度的不同来选择不同的树脂基体，如环氧树脂的使用温度为 150～200 ℃，聚双马来酰亚胺为 200～250 ℃，而聚酰亚胺则超过 300 ℃。碳纤维增强塑料主要在飞机和宇航飞行器上作为结构材料，如宇宙飞行器外表面的防热层，火箭喷嘴等。

除了玻璃纤维、碳纤维外，作为纤维增强材料的还有硼纤维、碳化硅纤维和芳纶纤维等。芳纶纤维增强塑料除用于飞机、造船外，还用于体育用品，如羽毛球拍、撑杆跳用的撑杆、高尔夫球杆及弓箭等。

9.5.2 纤维增强金属基复合材料

树脂基复合材料已有较大发展，但其耐热性一般不超过 300 ℃，不导电、传热性差也是其主要缺点。这就限制了它们在某些条件下的使用。

采用高强度、耐热纤维与金属组成金属基复合材料，即可保持金属原有的耐热、导电和导热等性能，又可提高强度，降低相对密度。

基体金属用得较多的是铝、镁、钛以及某些合金。

碳纤维是金属基复合材料中应用最广泛的增强材料。碳纤维增强铝的复合材料具有耐高温、耐热疲劳、耐紫外线和耐潮湿等性能，适合于作飞机的结构材料。

碳化硅纤维增强铝的复合材料比铝轻 10% ，强度高 10% ，刚性高一倍，具有更好的化学稳定性、耐热性和高温抗氧化性。它们主要用于汽车工业和飞机

制造业。用碳化硅纤维增强钛的复合材料制成的板材和管材已用来制造导弹壳体和空间部件等。

9.5.3 纤维增强陶瓷基复合材料

纤维增强陶瓷基复合材料可以增加陶瓷的韧性，这是解决陶瓷脆性的途径之一。由纤维增强陶瓷做成的陶瓷片，用胶黏剂贴在航天飞机的机身上，使航天飞机能安全地穿越大气层返回地球。

近年来发展起来的纳米复合材料显示出了很好的应用前景。纳米复合材料是指至少有一种组分材料的分散相尺度小于 10^2 nm 量级的复合材料，它的性能优于相同组分的常规复合材料，尤其是在物理力学性能方面。

与常规的有机-无机复合材料相比，纳米复合材料具有独特的纳米尺寸效应，具有大的比表面积和强的界面相互作用，使高分子和无机材料的界面之间存在着强的化学结合力，达到理想的粘接性能，可解决高分子基体与无机材料基体的热膨胀系数不匹配的问题，从而充分发挥无机材料优异的力学性能和耐热性。

有机-无机纳米复合材料中的有机相可以是塑料、尼龙、有机玻璃和橡胶等；无机相可以是金属、氧化物、陶瓷和半导体等。复合后的材料，既有高分子材料良好的加工使用性能，又具备无机材料的光、电、磁等功能特性。这些材料在光学、电子、机械、生物学等领域有广阔的应用前景。

由钛基纳米金属粉与高分子聚合物制成的纳米复合材料作为防腐涂料，已在槽车、煤矿单体液压支柱等的防腐上取得良好效果，还可望在舰船的防腐上获得应用。

思考题与习题

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 金属晶体有三种密堆积方式，其中第一层金属原子只有一种排列方式，第二层有两种排列方式，第三层有三种不同的排列方式，因而形成密集六方、立方和体心立方三种晶格。虽然三种晶格形式不同，但它们都是 8 配位，空间占有率都是 74.05%。

(2) 按照能带理论，金属之所以能够导电，是因为有未被电子填满的能带。

*(3) 在宏观 32 种点群中，有 20 种有压电效应。它们由于没有对称中心，当在某个方向施加压力时，则在特定方向引起极化，相应一对表面间出现电势差；反之在一定方向上施加电场，则会发生特定的形变和位移，因此压电陶瓷具有机械能与电能之间的转换和逆转换的功能。

(4) 氮化硅陶瓷材料中的粒子是靠离子键结合的，因此具有高熔点、高硬度和高绝缘性等优点。

(5) 如果把某些氧化物加热，或者用其他方法激发，使外层电子获得足够的能量，以克服原子核对它的吸引力，摆脱原子核对它的控制，成为自由电子，于是氧化物陶瓷就成为电子导

体或半导体。

(6) 有机高分子化合物没有确定的相对分子质量和确定的聚合度。它由许多链节结构不同而聚合度也不同的大分子化合物混合而成。

(7) 聚乙炔类高分子，π 键共轭体系延伸到整个高分子链上，使 π 电子的自由行程变长，因而显现出导电性。

(8) 涂料通常是由四种主要成分组成，即成膜物质、颜料、溶剂和助剂。成膜物质是形成涂膜（或称漆膜，也叫涂层）的物质；颜料不仅使漆膜具有颜色和遮盖力，还可以增强机械强度、耐久性和具有某些功能（如防蚀和防污等）；溶剂不仅能降低涂料的黏度，以符合施工工艺的要求，对漆膜的形成质量也很关键；助剂对涂料的贮存、施工性以及对所形成漆膜的物理性质都有明显作用。

(9) 纤维增强复合材料按基体分为三类：树脂基复合材料、金属基复合材料和陶瓷基复合材料。

(10) 一种金属单质只能有一种晶体结构。

2. 填充题：

(1) 半导体和绝缘体能带结构的区别是____________________。

(2) 形状记忆合金具有“形状记忆效应”的原因是________________。

(3) 加成聚合和缩合聚合反应的主要区别是________________________。

(4) 非晶态链状高聚物无________熔点，在不同的温度范围内可呈现三种不同的物理形态，即____________________。

(5) 制备功能高分子材料的方法主要有两种，一是____________________；二是____________________。

(6) 导电高分子材料有两种：一是______________，二是______________。

(7) 聚合物光纤一般是由两种__________聚合物制成的芯-鞘形复合丝。

(8) 高吸水树脂的结构特点是____________________。

(9) 涂料的成膜机理随涂料的组成和结构的不同而异，一般可分为______________________________等三大类。

(10) 复合材料按增强体的形态分为三类，分别是____________________。

(11) 与常规的高分子-无机材料的复合材料相比，纳米复合材料具有独特的______________________作用。

3. 下列有机高分子化合物哪些适合于作塑料？哪些适合于作弹性材料？天然橡胶和硅橡胶，哪一种耐候性更好？为什么？

(1) 尼龙-66(t_g 45 ℃，t_f 160 ℃)

(2) 天然橡胶(t_g −73 ℃，t_f 122 ℃)

(3) 聚酰胺(t_g 47 ℃，t_f 223 ℃)

(4) 硅橡胶(t_g −125 ℃，t_f 250 ℃)

第十章 化学与能源

能源是指可为人类利用的各种能量形式的自然资源。它是人类生存和发展的重要基础，是人类从事各种经济活动的原动力。一种新能源的出现和能源科学技术的每一次重大突破，都带来世界性的经济飞跃和产业革命，极大地推动着社会进步。能源的开发利用程度是人类社会经济发展的重要标志。

化学在能源的研究与利用中起着重要的作用。无论是煤的充分燃烧和洁净技术，还是清洁汽油的研制；无论是核能的控制利用，还是氢能源、太阳能的使用；无论是新型绿色化学电源的研制，还是生物能源的开发，都离不开化学这一基础学科的参与。可以说，能源科学发展的每一个重要环节都与化学息息相关。

10.1 能源的分类和能量的转化

10.1.1 能源的分类

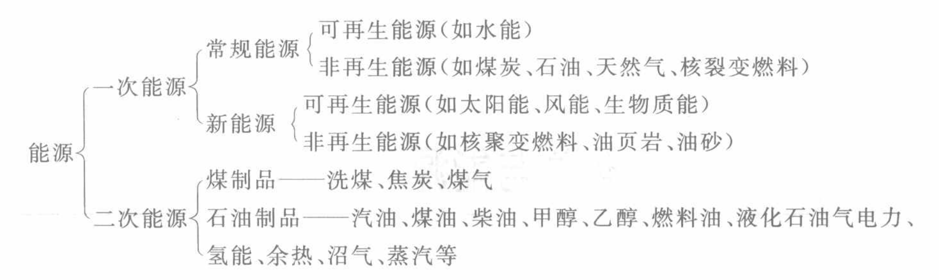
自然界中蕴藏着丰富的各种各样的能源，从不同的角度可进行不同的分类：

(1) 按来源分　大致可以分为三种类型：第一类是来自地球以外天体的能量，最主要是太阳辐射能，其中还应包括贮存在煤炭、石油、天然气、水能、风能中的间接来自太阳的能量；第二类是地球本身蕴藏的能量，如原子核能和地热能；第三类是由于月球、太阳等天体对地球的引力而产生的能量，如潮汐能。

(2) 按使用特征分　通常把存在于自然界中的可直接利用其能量的能源称为一次能源；而把必须用其他能源制取或产生的能源称为二次能源。煤炭、石油、天然气等化石燃料（又称矿物燃料）以及核能、地热、水能等属于一次能源；电力、汽油、柴油、甲烷、酒精、焦炭、煤气、氢能等则属于二次能源。

(3) 按使用程度分　能源可分为常规能源（传统能源）和新能源。常规能源是指目前应用比较普遍的能源，如煤炭、石油、天然气、核能、水能等，其中煤炭、石油、天然气、核能属于一次性非再生常规能源，而水、电则属于再生能源；近年来才被利用的能源或正在开发研究的能源，如太阳能、风能、生物质能、地热能等，称为新能源。

以上能源分类如下所示：



(4) 按能源消耗后是否污染环境分 可分为污染型能源与清洁型能源。煤炭和石油属污染型能源；水力、氢能、燃料电池和太阳能等则属清洁型能源。

10.1.2 能量的转化

能源在一定条件下可以释放出能量。能量有各种不同的形式，如机械能、势能、动能、热能、化学能、光能、电能、核能等。各种形式的能量是可以相互转化的。能量转化包括同种能量和不同种能量的转化，又包括能量的直接转化和间接转化。能量转化服从热力学第一定律——能量守恒定律。化学反应是能量转化的重要技术之一。能量的化学转化主要利用热化学反应、光化学反应、电化学反应和含有微生物的生物化学反应等。表 10.1 列出了能量的化学转化途径。

表 10.1 用化学反应进行的能量转化

能量化学转化	现象	能量化学转化	现象
化学能→热能	燃烧反应、反应热	化学能→电能	电化学反应、化学电源
热能→化学能→热能	化学热管	电能→化学能	电解
光能→生物能	光合作用、生化反应	生物能→电能	生物化学反应、发酵
光能→化学能→电能	光化学电池	光能→化学能	光化学反应

能量的转化很难十分彻底，在实际过程中，未能做有用功的部分，通常以热的形式表现。有的能量(如热能)理论上已经证明不可能百分之百地转换成别的能量，如火力发电和原子能发电的效率通常只有 30%～40%，其余的能量则以热的形式散失掉。

10.2 化 石 燃 料

化石燃料包括煤、石油和天然气。作为能源，它们最初都是由水和大气中的二氧化碳经光合作用合成的，从而把太阳能转化为化学能，最后储存在矿物燃料中。目前在世界能源消费结构中仍然以化石燃料为主，消耗量非常大。据国际

能源署(IEA)统计,2007年世界一次能源消费构成比例为:石油38%,煤炭26%,天然气24%,核电6%,水电及其他6%,其中化石燃料高达88%。我国是世界上少数以煤为主要能源的国家,2007年我国总能源消费中,煤炭占67%,石油占23%,天然气占3%,水电和核能占7%。

化石燃料属于不可再生能源。2007年世界已探明可采煤炭储量共计15 980亿吨,预计还可开采200年。探明可采石油储量共计1 211亿吨,预计还可开采30~40年。探明可采天然气储量共计119万亿立方米,预计还可开采60年。因此合理地利用化石燃料非常重要。

10.2.1 煤炭

1. 煤的来源及组成

煤是由古代植物转变而来的。埋没在水底或泥沙中成堆的古代丰茂植物,在适宜的地质环境中,经过漫长的地质年代的天然煤化过程形成煤。一般认为煤化过程包括以下阶段:植物残骸→腐殖质→泥煤→褐煤→烟煤→无烟煤。因此根据煤化程度的不同,煤可分为泥煤、褐煤、烟煤和无烟煤四类,其含碳量、燃烧热值和挥发分含量见表10.2。

表10.2 煤的等级及其性能

煤级	固定碳质量分数/%	燃烧热值/(kJ·kg^{-1})	挥发分质量分数/%
泥煤	<60	~1.3×10^4	—
褐煤	60~75	$(2.5\sim3.0)\times10^4$	>40
烟煤	75~90	$(3.0\sim3.7)\times10^4$	10~40
无烟煤	>90	$(3.2\sim3.6)\times10^4$	<10

通常煤中还含有氧、硫、磷等数十种非金属元素和某些金属元素。硫在燃烧时会变成SO_2、SO_3和H_2S等有害气体,这些气体不仅腐蚀燃烧室,而且污染大气。煤按硫的质量分数也可分为四类:低硫煤,<1.5%;中硫煤,1.5%~2.5%;高硫煤,2.5%~4.0%;富硫煤,>4.0%。我国的煤含硫量多数为0.5%~3.0%,低的小于0.2%,最高可达5%。华北、华东地区浅部煤层硫分低,而深层硫分较高,南方煤田的硫分一般均较高。

炼焦煤中的硫会转入焦炭中,用这种焦炭冶炼钢铁会降低钢铁的质量。同时含磷过多的煤也不适用于炼铁,因为磷进入钢铁会使钢铁发脆。

煤中的无机组分主要是一些常见的硫酸盐(如Ca、Mg、Fe等盐)、硅酸盐(如K、Ca、Mg、Na、Al等盐)、硫化物、氧化亚铁等,这些无机物构成了煤中的灰分。

煤中有机组分元素含量各有差别,将其折算成原子比,通常认为其平均组成

如表10.3所示。煤的化学成分可用$C_{135}H_{96}O_9NS$代表。关于煤的化学结构，科学家们已提出了几十种模型，目前公认的模型如图10.1所示。

表10.3 煤的化学组成

元素	C	H	O	N	S
含量/%	85.0	5.0	7.6	0.7	1.7

图10.1 煤的结构模型

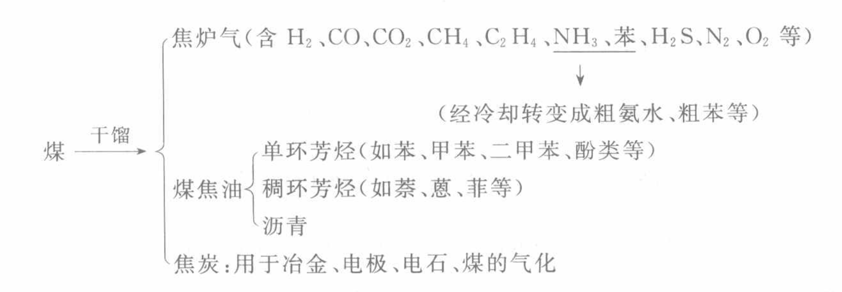
我国煤炭储量丰富，2000年探明储量达1.145×10^{14} kg，近年来原煤年产量均超过了1.0×10^{12} kg，跃居世界第一。

2. 煤的综合利用

煤是固体燃料，其最大缺点是燃烧反应的速度慢，利用效率低，产生的大量CO_2能加剧温室效应，S和N在煤燃烧时，生成的SO_2和NO_x会污染环境，还会产生煤灰和煤渣等固体垃圾。

为了解决上述问题，人们对煤的合理开发和综合利用进行了大量的研究，其中人们最关心的问题是如何将煤转化为清洁的能源和如何有效地提取分离煤中所含的宝贵的化工原料。目前最常用的方法是煤的焦化、煤的气化和煤的液化处理。

(1) 煤的焦化　煤的焦化又称煤的干馏。当煤与空气隔绝加强热时，煤分解成固态的焦炭、液态的煤焦油和气态的煤气(焦炉气)：



干馏又分为低温干馏、中温干馏和高温干馏。低温（500～600 ℃）干馏产生的焦炭数量较少，质量较差，但能得到较多的轻油和焦油；中温（750～800 ℃）干馏主要用于生产城市煤气；而高温（1 000～1 100 ℃）干馏的主要目的是生产焦炭。焦炭的主要用途是钢铁冶金、化工原料和煤的气化原料。煤焦油是一种黑色黏稠性的油状液体，从煤焦油中可以分离出酚、萘、蒽、菲等重要化工原料。此外，煤焦油中还可以分离出吡啶、喹啉以及马达油和沥青等。焦炉气中除了含有可燃性气体 CO、H_2、CH_4 之外，还含有乙烯、苯、氨等物质。

总之，煤经过焦化加工以后，其有效成分得到了合理的利用，而且生成的煤气又是一种清洁燃料。

(2) 煤的汽化　煤的汽化是指煤在氧气不足的情况下进行部分氧化，使煤中的有机物转化为含有 H_2、CO 等可燃性气体的过程，因此煤气的有效成分主要是 H_2、CO 和 CH_4 等。选择不同汽化剂可以得到不同组成和用途的煤气。

① 水煤气。将煤与有限的空气和水蒸气反应，可以得到半煤气。

$$\text{水蒸气}+\text{煤}+\text{空气} \longrightarrow CO(g)+H_2(g)+N_2(g)$$

其中 N_2 的含量为 50%左右。这种混合气体的燃烧热值低，仅为天然气的 1/6 左右。

若将煤在高温时与水蒸气作用，则可以制得水煤气，水煤气的燃烧热值比半煤气要高。

$$C(s)+H_2O(g) \longrightarrow CO(g)+H_2(g)$$

② 合成气。纯氧和水蒸气在加压条件下通过灼热的煤，使煤中的苯酚（C_6H_5OH）等成分挥发出来，并生成一种气态燃料混合物，按体积分数约含 40% H_2、15%CO、15%CH_4 和 30%CO_2，这种混合气体称为合成气。合成气的发热量约为天然气（CH_4）的 1/3。

③ 合成天然气。水煤气和合成气的燃烧热值均不及天然气（CH_4），因此，实现煤的气化的最好办法是将煤最终转化成 CH_4。

在催化剂的作用下，使水煤气中的 CO 和 H_2 进行甲烷化反应，可以得到相

当于天然气的高燃烧热值的合成天然气。

$$CO(g)+3H_2(g) \xlongequal[650\ K]{Ni} CH_4(g)+H_2O(g)$$

甲烷化反应所需要的 H_2,可以通过水-气转换反应实现。

$$CO(g)+H_2O(g) \xlongequal{催化剂} H_2(g)+CO_2(g)$$

当前煤气化的开发重点主要集中在高燃烧热值煤气上。

(3) 煤的液化 煤的液化过程又称为人造石油。煤液化是把固体煤炭通过化学加工过程,使其转化成为液体燃料、化工原料和产品的先进洁净煤技术。根据不同的加工路线,煤液化可分为直接液化和间接液化两大类。

煤的直接液化是在高温高压条件下,通过加氢使煤直接转化成为液体燃料的技术,又称加氢液化。液化油在进行提质加工后可生产洁净优质的汽油、柴油和航空燃料等。该方法的优点是热效率高,液体产品收率高,但对煤的品种要求较为严格。

煤的间接液化是先将煤全部气化成合成气,然后以煤基合成气(一氧化碳和氢气)为原料,在一定温度和压力下将其催化合成为烃类燃料油及化工原料和产品的工艺。其主要反应如下:

$$6CO(g)+13H_2(g) = C_6H_{14}(g)+6H_2O(g)$$
$$8CO(g)+17H_2(g) = C_8H_{18}(g)+8H_2O(g)$$
$$8CO(g)+4H_2(g) = C_4H_8(g)+4CO_2(g)$$

由上述反应可以得到汽油、柴油、液化石油气以及甲醇等。该法的优点是适用煤种广,但总热效率低、投资大。

10.2.2 石油和天然气

1. 石油

石油是由大批沉积于海底或湖泊中的动植物遗体,在地下经漫长的复杂变化而形成的棕黑色黏稠液态混合物。就化学成分而言,它是烃类的复杂混合物。未经处理的石油又称为原油。地球上的石油主要分布在两个曾是海槽的地带,一个是北起阿拉斯加和加拿大经美国西海岸到南美的委内瑞拉、阿根廷的长科迪勒地带;另一个是从地中海经中东到印度尼西亚的特提斯地带。

石油在国民经济中占有非常重要的地位。人们往往以血液对人体的重要性来比喻石油与工业的关系,把石油称为“工业的血液”。石油还是重要的化工原料。

我国是石油生产大国,年产石油达 1.6×10^{11} kg,占世界第五位。但由于人

口众多，石油资源相对匮乏，人均石油储量仅为世界平均值的 11%，自 1993 年起我国已成为石油的净进口国，预计到 2010 年，我国石油的缺口将达石油总消耗量的一半左右。

(1) 石油的分馏　将原油在分馏塔内加热，根据沸点的不同，将石油分馏出若干组分，这个过程称为分馏。经过分馏可以得到各种不同用途的石油产品。表 10.4 所列的仅是几种主要产品。

表 10.4　石油馏分的组成、名称及用途

分馏温度	组分	名称	用途
30 ℃以下	C_1～C_4	天然气	动力燃料、合成原料、制炭黑
40～70 ℃	C_5～C_7	石油醚	溶剂
70～150 ℃	C_7～C_9	汽油	汽车、内燃机车、飞机的燃料
150～300 ℃	C_9～C_{16}	煤油	喷气飞机燃料和其他动力燃料
270～340 ℃	C_{15}～C_{19}	柴油	柴油发动机燃料
300 ℃以上	C_{16}～C_{20}	润滑油	机器润滑油
		液体石蜡	油泵油、裂解原料
	C_{20}～C_{30}	固体石蜡	制蜡烛和蜡制品
	C_{30}～C_{40}	沥青	修路、沥青纸板

(2) 石油的裂化　原油直接蒸馏只能得到大约 20% 的汽油，而且这些汽油的质量也不好。为了从原油中生产出更多的汽油，通常采用裂化反应的方法。

烷烃在高温下裂解成较小分子烃的反应，称为裂化反应。裂化方法又分热裂化和催化裂化两种。热裂化通常在 700～900 ℃的高温下进行，目的是获得化工原料，如乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯和少量的甲烷、乙烷、丙烷等。利用这些低分子烯烃进行聚合可得到聚乙烯、聚丙烯、顺丁橡胶、乙丙橡胶等，此外它们还能与许多物质进行加成，得到一系列其他有机产品；而催化裂化则是采用催化剂进行裂化，目的是获得高质量汽油。催化裂化反应温度较低(400～500 ℃)，产品质量较好。催化裂化能提高汽油的产量和质量，这是因为在碳链断裂的同时，还有异构化、环化、脱氢等反应发生，生成带有支链的烷烃、烯烃和芳香烃等。

(3) 催化重整　催化重整是石油炼制过程中的另一个重要过程。在一定的温度、压力下，汽油中的直链烃在催化剂的作用下进行结构的重新调整，转化为带支链的烷烃异构体，这可以有效地提高汽油的辛烷值，同时还能得到一部分重要的化工原料——芳香烃。

为了提高油品的质量，石油经过分馏、裂化、重整后，通常还要进行加氢精制等处理步骤。

(4) 汽油的抗震性和辛烷值　汽油蒸气和空气的混合气体在汽缸中燃烧时，其热能的利用效率，与点火前汽缸中的压力有密切关系。点火前汽缸内的压

力越大，则热利用率越高。可是当汽缸内的压力提高到一定程度时，点火前就会产生爆炸性的燃烧，这种现象称为爆震现象。爆震的结果，不仅不能提高热能利用效率，反而使利用效率下降，损害汽缸，降低汽缸的使用寿命。爆震的原因是高压下自燃造成的。爆震和汽油的成分有关，直链的正烷烃易产生爆震；带支链的烷烃不易产生爆震。汽油抵抗爆震的能力，称为汽油的抗震性。石油工业发展的早年，发现异辛烷(2,2,4－三甲基戊烷)的抗震性最好，正庚烷的抗震性最差。为了衡量不同汽油的质量，人为地将异辛烷的抗震性定为100，正庚烷的抗震性定为零，这个数值称为辛烷值。如果一种汽油的辛烷值为80，则该汽油的抗震性相当于80%的异辛烷和20%的正庚烷混合物的抗震性，但并不是说这种汽油的组成就含有80%的异辛烷。辛烷值是汽油最重要的质量指标之一，因此，商业上常将辛烷值规定为汽油的牌号，70号汽油就表示其辛烷值为70。现在已知许多烃的辛烷值比异辛烷还要高，例如2,2,3－三甲基丁烷的辛烷值为116。

由于提高汽油辛烷值可提高热能利用率，节约能源，所以很早以前人们就开始研究提高辛烷值的方法。通常提高辛烷值有两种途径：

① 将直链烷烃进行催化重整变成带支链的烷烃。

② 向汽油中添加抗震剂。最有效的抗震剂是1921年发现的四乙基铅[$Pb(C_2H_5)_4$]，只要在汽油中加入万分之二到万分之六的四乙基铅，就可以大大提高汽油的辛烷值。尽管四乙基铅是一种有效的抗震剂，但由于它燃烧后排放出大量的对人体有毒害的铅，会造成大气污染，目前许多国家都禁止使用含铅汽油，我国从1999年元旦起就禁止含铅汽油的生产，2000年元旦起禁用含铅汽油，取而代之的是无铅汽油。

(5) 清洁汽油　美国在1990年公布的"清洁空气法"(修正案)中，除规定禁止在汽油中加铅外，同时还规定逐步推广使用含氧汽油和新配方汽油，并限制了汽油的蒸气压、硫含量、苯含量、芳烃和烯烃含量等，要求在汽油中加入相当数量的含氧化合物，如甲基叔丁基醚(MTBE)、甲基叔戊基醚(TAME)以取代铅。甲基叔丁基醚作为无铅汽油的添加剂得到了广泛的应用，目前我国大量使用的添加剂多为此类。但是近来对甲基叔丁基醚的使用颇有争议，一些实验表明甲基叔丁基醚具有致癌性，并且大量使用甲基叔丁基醚还能造成水体的污染。2000年3月20日，美国政府实施禁令，禁止汽油中添加MTBE。此令一出，引起世界各国震惊。此举也促进了其他汽油添加剂的研究与开发，醇类添加剂(甲醇、乙醇、丙醇和叔丁醇等低碳醇或其混合物)、酸酯类添加剂(丙二酸酯、碳酸二甲酯)、金属有机化合物(羰基锰、二茂铁、碳酸钾等)等已在替代中得到应用。

2. 天然气

天然气是除石油和煤以外的最重要的矿物燃料。天然气开采、运输十分方便，又不需要复杂的炼制过程，因此，在总能源中所占的比例正在迅速增长。有

专家预测，到2040年，天然气将超过石油和煤炭成为世界“第一能源”。我国的西气东输工程就是要将西部储量丰富的天然气通过管道运送到东部地区，工程完成后，可以为东部许多大城市提供源源不断的优质能源。

天然气的主要成分是甲烷，含量大约为95%。个别地方所产天然气含甲烷稍少，大约在60%～70%之间，其余为四个碳以下的烷烃，称为湿天然气。

甲烷因常存在于煤层空隙中，故又称坑气，它是引起矿井爆炸的原因之一。当甲烷在空气中的比例达到5.53%～14.00%时，遇明火可发生爆炸。

池沼水面下的植物纤维在厌氧菌的作用下发酵分解会产生甲烷，故甲烷又称沼气。(见10.5.3节)。仿照天然条件建造人工沼气池产生的沼气可用作燃料。

天然气除用于动力燃料外，还可以合成甲醛、甲醇，制造水煤气、氢气，进而合成氮肥。合成水煤气的反应是

$$2CH_4(g)+O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)+4H_2(g) \quad (水煤气)$$

甲烷不完全燃烧能够制造炭黑，在1 200 ℃以上甲烷可分解成炭黑和氢气。在更高的温度下，例如1 400 ℃以上，可以生成乙炔。

10.3 核　　能

原子核蕴藏着巨大的能量。核能主要来自核裂变和核聚变两类核反应。核裂变是原子弹爆炸和核动力产生的基础，核聚变则是制造氢弹的基础。

10.3.1 核裂变反应与原子能的开发利用

核裂变反应又称核分裂反应，它是用中子($^{1}_{0}n$)轰击较重原子核，使之分裂成较轻原子核的反应。能够发生核裂变的核燃料有$^{235}_{92}U$、$^{238}_{92}U$、$^{239}_{94}Pu$等。如用慢中子轰击铀-235时，铀-235分裂成两个碎片及若干中子与β粒子(即$^{0}_{-1}e$)。裂变产物非常复杂，已发现的裂变产物有36种元素(从$_{30}Zn$到$_{65}Tb$)，放射性核有200种以上。下面是$^{235}_{92}U$裂变的两种方式：

$$^{235}_{92}U+^{1}_{0}n \longrightarrow ^{142}_{56}Ba+^{91}_{36}Kr+3^{1}_{0}n \quad (10.1)$$

$$^{235}_{92}U+^{1}_{0}n \longrightarrow ^{137}_{52}La+^{97}_{40}Br+2^{1}_{0}n \quad (10.2)$$

在书写核反应方程式时，左右两侧的原子序数和质量数应保持平衡。

$^{235}_{92}U$裂变过程中，每消耗一个中子，就能产生2～4个中子，新产生的中子又能使其他铀核发生裂变，同时，再多产生几个中子，再使其他$^{235}_{92}U$裂变，这就形成了所谓的链式反应。巨大数量的核发生裂变，能放出巨大的能量，直至引起爆炸。

核裂变反应放出的巨大能量与其质量的亏损有关，其能量变化可根据爱因

斯坦(Einstein)质能方程进行计算：

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

式中：ΔE 为体系的能量变化；Δm 为反应前后质量的亏损；c 表示光速($2.9979 \times 10^8 \mathrm{m \cdot s^{-1}}$)。例如，1 g $^{235}_{92}U$ 如按式(10.1)发生核裂变反应，经计算所释放的能量为 8.1×10^7kJ。若 1 kg $^{235}_{92}U$ 完全裂变，所释放的能量就相当于 2 500 吨标准煤完全燃烧或 30 吨 TNT 爆炸时所释放的能量。原子弹爆炸的原理就是基于不控制的核裂变反应。若将连续核裂变反应，通过人工控制使链式反应在一定程度上连续进行，将其释放的能量加热水蒸气，则可以带动汽轮机发电，这是核电站工作的基本原理(受控核裂变)。

核能的开发与利用是伴随着原子弹的问世而出现的。

1939 年 8 月，几位美国科学家，由爱因斯坦出面，写信给美国总统罗斯福，说明铀裂变可以制成威力空前的炸弹，并指出德国法西斯正在研制这种武器，希望美国能抓紧时间研制，以防止这种超强威力的武器首先落到德国法西斯的手中。1942 年夏天，美国总统罗斯福采取了积极的行动，任命著名物理学家奥本海默来领导原子弹的研制计划，并把这一计划称为“曼哈顿计划”。1942 年 12 月，在费米的领导下，在芝加哥大学建成了世界第一座核反应堆。12 月 2 日下午，首次实现了受控核反应，标志着人类从此真正进入了原子能时代。经过美、英、加拿大等许多实验室和研究机构的大规模、多学科的协同努力，1945 年 7 月 16 日，在美国新墨西哥州的沙漠中终于试验成功了第一颗原子弹，同年 8 月 6 日和 9 日美国先后把一枚铀弹和一枚钚弹投在日本的广岛和长崎，造成了人类战争史上最大的惨案，杀死了数以万计的无辜平民。图 10.2 给出的是原子弹的结构示意图。

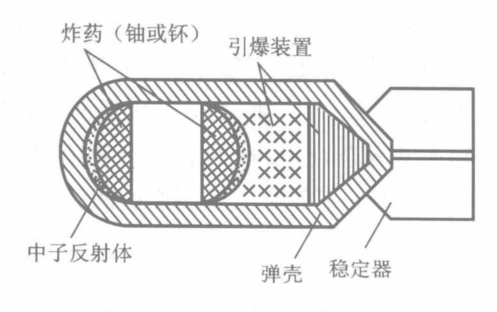


图 10.2 原子弹的结构示意图

原子弹里的炸药就是 $^{235}_{92}U$(或 $^{239}_{94}Pu$)。在天然铀矿中，铀－235 只占铀元素中原子的 0.7%，其余是铀－238，因此这两种核素的分离是首要问题。科学家们是利用六氟化铀(UF_6)气体扩散速度不同进行提纯的，使铀－235富集到 93%，这是一项非常艰巨的分离工作。其次，为了使原子弹在需要的时候才爆炸，一颗原子弹内部由两块分离的铀－235 组成，每块铀－235 的质量小于临界质量。所谓临界质量，是指能维持铀块链式反应所需的最小质量，也即铀块小于临界质量时，爆炸不发生。临界质量与铀块的形状和纯度等因素有关，现已知在有中子反射层的情况下，铀－235的临界质量约为 1 kg。当两块铀合在一起超过其临界质量时，便在瞬间发生强烈爆炸，所以在原子弹中

还用一个普通的小炸弹作为引爆装置，它的爆炸使两块铀-235挤压在一起发生爆炸。

第二次世界大战结束后，科学家迅速将原子能转向和平用途。苏联1954年建成世界上第一座核电站，之后核电得到了迅速的发展。到今天，核能所提供的电力约占世界电力生产的18%，取得了巨大的经济效益。

核电站的中心是由核燃料和控制棒组成的反应堆，其关键设计是在核燃料中插入一定量的控制棒，用来吸收中子，控制棒可由硼(B)、镉(Cd)、铪(Hf)等材料制成，利用它们吸收中子的特性来控制链式反应进行的程度。铀-235裂变时所释放的能量可将循环水加热至300 ℃，所得的高温水蒸气用来推动发电机发电。由此可见：核电生产过程中没有废气和煤灰，建设投资虽高，但运行时无需繁重的运输工作，因此还是经济的。发展核电曾被国际上认为是解决电力缺口的重要选择。但有两个问题必须引起高度重视：一是电站的运行安全，一是核废料的处理。

核电站的工作原理见图10.3。在核电站的运行过程中，为了防止核裂变产生的大量放射性产物外逸，核电站设置了三道安全屏障(见图10.4)。第一道屏障——燃料包壳。燃料芯块叠装在锆合金管中，把管子密封起来，组成燃料元件棒，锆合金管能够把核燃料裂变产生的放射性物质密封住。第二道屏障——压力壳。燃料包壳密封层万一遭到破坏，放射性物质泄漏到水中，但它仍然被密闭在回路系统中，这个密闭回路系统也称为反应堆冷却剂压力边界，它可以防止这一回路的水泄漏。

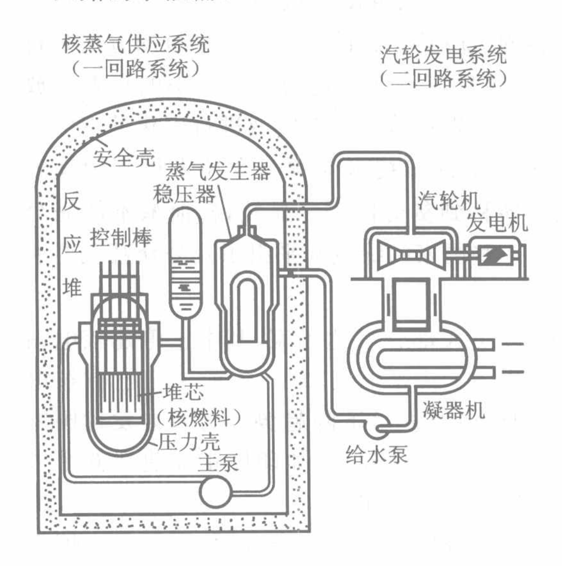


图10.3 核电站工作原理示意图

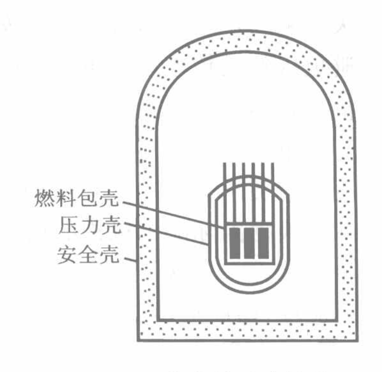


图10.4 核电站反应堆的三道安全屏障

第三道屏障——安全壳。安全壳是一个内衬厚钢板、壁厚1 m的庞大的钢筋混凝土建筑物，它进一步将可能的事故限制并消灭在安全壳内，它不但能够阻挡放射性物质的外逸，而且还能承受龙卷风、地震等自然灾害，能承受外来飞行物的冲击，保护环境和居民的安全。自从有核电站以来至今已40多年，截止到1995年年底，全世界已经投入使用和在建的核电站共有476座。核电站的运行总体上是安全可靠的。迄今为止发生过的严重的核事故有两起：一起是苏联切尔诺贝利核电站，由于其设计本身存在着严重缺陷，加上人为差错和严重违章操作，造成了严重的环境污染和人员伤亡；另外一起核事故是1979年发生在美国三里岛核电站，那次事故仅导致电站停止运行，没有人员伤亡和放射性物质泄漏。然而，由于核反应堆的类型各有不同，建设时期的技术条件也有所不同，因此，某些核电站小的核事故仍偶有发生。

铀-235裂变产生的碎核大都具有放射性，因此，反应堆的工作过程中不可避免地产生一些放射性的废气、废液等废料。放射性废气可以经过活性炭吸附和过滤后由烟囱排放；放射性废液则经蒸发浓缩、离子交换处理后，一部分可循环使用，一部分经检测合格后向江河海排放，浓缩残液则需要进一步处理；出堆的燃料元件需先放在反应堆旁水池内半年以上，待大部分放射性同位素衰变掉后，再在处理厂进行化学提取未燃尽的铀、钚等有用物质。但是人们现在仍未能找到一种绝对安全、永久的处理高放射性核废料的办法。早期曾将核废料直接埋入地下进行处理，但即使掩埋较深，一段时间后地下水总会使这些放射性物质扩散。后来又将废料装在金属桶里，外面加一层混凝土或沥青，弃于海底，在大西洋北部和太平洋北部都有这些废料的“墓地”。目前一种引人注目的方法是将核废料中的高放射性物质分离后，通过核反应将其转化为危害很小的短寿命放射性同位素或稳定性同位素。此外用人造岩石对放射性废液进行固化处理的方法也引起人们的重视。不过这些新方法中许多技术问题至今还未得到圆满解决。某些发达国家甚至将核废料大量转移到贫穷国家。显然，核泄漏不能完全避免依然是核电进一步发展的障碍。一些国家的绿色和平组织及公众甚至要求世界各国放弃核能发电。

出于安全及环保的需要，近年来，欧美大部分发达国家，基本上停建核电站或提前关闭核电站。北欧国家甚至通过立法，要求在2010年前关闭已有核电站。根据国际能源机构的展望，今后的核电开发呈下降趋势。与西方发达国家相反，亚洲、东欧等一些发展中国家正致力于核电建设，如印度正在建造6个核反应堆，印度尼西亚计划到2015年前建成12座核电站。

考虑到国际正反两方面的经验、教训，我国在核电建设方面，采取了审慎而又积极的态度。继秦山一期核电站、秦山二期核电站(2×60万千瓦)、大亚湾两座核电站、广东岭澳核电站(2×100万千瓦)陆续建成并网发电之后，我国正在

建设的大型核电站还有秦山核电三期工程(2×70 万千瓦)和连云港核电站(2×100 万千瓦)。

核能还被直接用作交通运输工具的推进动力,如核潜艇、核航空母舰、核破冰船等。由于核动力无需消耗氧气,因而可以使潜艇在水下长期航行。

10.3.2 核聚变反应与氢弹

核聚变反应是由两种轻核结合成一个重核,同时释放出巨大能量的变化过程。以二个氘核($^{2}_{1}H$)在高温下聚变为氦核的反应为例:

$$^{2}_{1}H + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He$$

经计算每克氘核燃料完全燃烧能够释放出 5.8×10^{8} kJ 的能量,比铀-235 的裂变能(8.2×10^{7} kJ · g^{-1})要大好几倍。核聚变反应需要在极高温度下(如几兆度)进行,故又称为热核反应。

在自然界中只有太阳等恒星内部,因温度极高,氢核才会克服相互排斥力,自动发生持续的核聚变反应。太阳等恒星内部进行着的正是氢核生成氦核的聚变过程。

人工核聚变目前只能在氢弹爆炸或由离子加速器产生的高能粒子碰撞中发生。氢弹的爆炸是利用$^{235}_{92}U$ 或$^{239}_{94}Pu$ 在裂变时发生爆炸所造成的极高温度,使内部的氢核发生剧烈而不可控制的核聚变反应并引发强烈爆炸。核聚变反应比核裂变反应作为能源更有发展前途,因为自然界可以提供大量的氢同位素作燃料,海水中氘和氢之比为 1.5×10^{-4}:1,地球上海水总量约为 10^{18} 吨,其中蕴藏着大量的氘,而提炼氘比提炼铀容易得多。氘发生核聚变反应后产生惰性气体氦,不存在任何临界事故和放射性物质泄漏问题。因此,聚变与裂变比较是相对清洁的放能过程。但核聚变需要很高的能量克服核间的排斥力,目前尚无法在地球上利用核聚变反应发电。如何取得所需的高温,用什么样的材料制造反应器以及如何控制聚变过程等均处于实验和探索中。据估计热核聚变发电有望在 21 世纪 20—30 年代获取成功,到那时人类再无需受能源危机的困扰,浩瀚的大海将成为清洁、有效、取之不尽、用之不竭的燃料宝库。

10.4 化学电源

10.4.1 化学电源概述

化学电源是指将化学能直接转换成直流电能的装置,又常称之为化学电池。由于化学电源具有能量转换效率高,能量密度高,产生环境污染少,使用方便等

特点，近年来发展非常迅速。

要设计一个实用的电池，需满足许多条件，主要有：① 能量转换速率快，保证电池有大的电流；② 电池自放电(俗称漏电)小；③ 具有大的电动势、大的电池容量和较宽的工作温度范围。此外，材料还要价廉、易得、安全和无毒。

表征一个电池的质量需要很多性能指标，常用性能指标如下：

(1) 开路电压和工作电压　在外电路电流无穷小(电路断开)时两极间的电势差即开路电压，在数值上接近电池的电动势。工作电压是电池接通负荷后在放电过程中显示的电压，亦称放电电压(负荷电压或闭路电压)。电路接通负荷后，由于电阻和超电势的存在，其工作电压总低于开路电压。

(2) 电池容量　指电池放电时能提供的电量，常以符号 Q 表示，单位为A·h或mA·h。单位质量或单位体积的电池能给出的电量称为电池的比容量，分别以 $A\cdot h\cdot kg^{-1}$ 或 $A\cdot h\cdot L^{-1}$ 表示。由于实际电池的活性物质不可能完全被有效利用，所以实际容量低于理论容量。放电速率快、放电电流大、工作温度低均可使电池容量降低。

(3) 寿命和贮存期　电池在贮存期间虽无负荷，却因自放电而使电池容量自行损失，损失过大时，电池即不能正常工作，甚至报废，因此每种电池都有一定的贮存期限。蓄电池还规定用充放电周期数(亦称循环数)作为使用寿命或使用年限。

化学电源的分类方法很多，若根据化学电源的工作性质可分为原电池(一次电池)、蓄电池(二次电池)和燃料电池；若根据化学电源中使用电解质的种类不同，可分为碱性电池(电解质为碱性溶液)、酸性电池(电解质为酸性溶液)、中性电池(电解质为中性溶液)和有机电解质电池等。

10.4.2 原电池

原电池是利用化学反应得到电流，放电后不能再重复使用的电池，故又称为一次电池。在一次电池中若电解质不流动(如糊状)，则称这种电池为干电池。常见的一次电池有普通锌锰电池、碱性锌锰电池、锌银电池(纽扣电池)和锂电池等。

1. 普通锌锰电池(锌锰干电池)

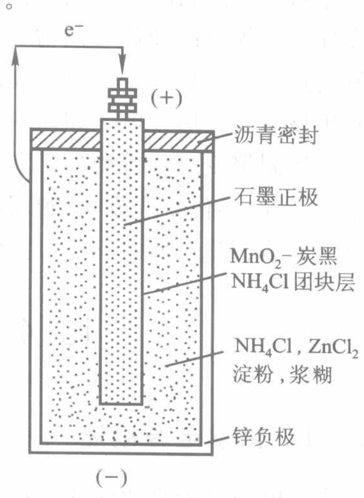


图 10.5　锌锰干电池示意图

从1868年法国人雷克兰士(Leclanché)发明锌锰电池至今已有130多年了。最早的锌锰电池是糊式电池，其结构如图10.5所示：外壳用锌皮作为负极，NH_4Cl、$ZnCl_2$ 等

制成糊状混合物作电解质溶液，并用多孔纸包起来，使之与锌电极隔开，MnO_2是正极，石墨碳棒仅起导电作用。糊式锌锰电池可用下式表示：

$$(-)Zn \mid ZnCl_2, NH_4Cl(\text{糊状}) \mid MnO_2 \mid C(+)$$

接通外电路放电时，负极上锌进行氧化反应：

$$Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$$

正极上 MnO_2 发生还原反应：

$$2MnO_2(s) + 2NH_4^+(aq) + 2e^- = Mn_2O_3(s) + 2NH_3(aq) + H_2O$$

电池总反应为

$$Zn(s) + 2MnO_2(s) + 2NH_4^+(aq) = Zn^{2+}(aq) + Mn_2O_3(s) + 2NH_3(aq) + H_2O(l)$$

这种电池的缺点是产生的 NH_3 能被石墨电极吸附，引起极化，导致电动势下降；同时锌电极作为消耗性外壳，在使用过程中会变薄以致穿孔，故常有电池漏液现象发生。为了克服锌锰电池的这些缺点，普通锌锰电池已由糊式电池转向纸板式电池。

纸板式电池是第二代锌锰电池，它采用涂敷在纸板(基纸)上的复合浆料($ZnCl_2$)来代替浆糊层。纸板式电池可用下式表示：

$$(-)Zn \mid ZnCl_2 \mid MnO_2 \mid C\ (+)$$

纸板式电池克服了糊式电池的不足，同时具有较大的放电电流。我国的普通锌锰电池已基本转型到纸板电池的生产上来。目前仍有部分糊式电池生产，主要是满足部分低档次需求。

2. 碱性锌锰电池

碱性锌锰电池是继纸板式电池之后出现的第三代锌锰电池。这类电池的重要特征是电解液由原来的中性电解液变为离子导电性更好的碱性电解液，负极锌也由原来的锌片变为锌粉，这使得反应面积成倍增长，放电电流大幅度提高，重负荷性能特别好，适用于电动玩具、剃须刀、录放机、照相机和军事目的等新型高功率电器具。它与普通锌锰电池的性能比较见表 10.5。从表中可见碱性锌锰电池的性能较普通锌锰电池优越得多，因而近几年它得到了迅速的发展。

表 10.5 碱性锌锰电池与普通锌锰电池性能比较

电池	标准电动势/V	开路电势/V	容量/(A·h)	放电时间/min
碱性电池	1.52	1.55	6.93	1 200
普通电池	1.62	1.58	0.89	154

碱性锌锰电池可用下式表示：

$$(-)Zn \mid KOH(7\sim9\ mol\cdot L^{-1}) \mid MnO_2 \mid C(+)$$

负极反应 $Zn(s)+2OH^-(aq) \longrightarrow ZnO(s)+H_2O(l)+2e^-$

正极反应 $MnO_2(s)+2H_2O(l)+2e^- \longrightarrow Mn(OH)_2(s)+2OH^-(aq)$

电池反应 $Zn(s)+MnO_2(s)+H_2O(l) \longrightarrow ZnO(s)+Mn(OH)_2(s)$

3. 锌银电池

锌银电池也是一种碱性电池。虽然它可以进行再充电，但充放电次数低，通常可看作是一次性电池，电池表示如下：

$$(-)Zn \mid ZnO \mid KOH(40\%) \mid Ag, Ag_2O(+)$$

负极反应 $Zn(s)+2OH^-(aq) \longrightarrow Zn(OH)_2(s)+2e^-$

正极反应 $Ag_2O(s)+H_2O(l)+2e^- \longrightarrow 2Ag(s)+2OH^-(aq)$

电池反应 $Zn(s)+Ag_2O(s) \longrightarrow ZnO(s)+2Ag(s)$

锌银电池电动势约1.7 V，主要用于电子、航空、航天、舰船、轻工等领域。纽扣锌银电池早已为人们所熟悉，广泛用于石英手表、照相机、助听器等小型、微型电器上。

4. 锂电池

锂电池是用金属锂作为负极活性物质的电池的总称，又称为锂原子电池。锂是已知金属中密度最小($0.534\ g\cdot cm^{-3}$)和标准电极电势最低(-3.045 V)的金属，它与适当的正极材料匹配构成的锂电池具有能量密度大、放电电压平稳、工作温度范围宽($-40\sim+50$ ℃)、低温工作性能好、储存寿命长、电池电压高(2.8～3.7 V)等优点，故锂电池又称为高能电池，在国际科技界受到广泛重视。由于金属锂遇水会发生剧烈反应，因此，锂电池的电解质溶液都选用非水电解液。正极材料可以选用MnO_2、$Ag_2Cr_2O_4$、SO_2、聚氟化碳、过渡金属的硫化物等。现有Li/I_2、Li/Ag_2CrO_4、$Li/(CF)_n$、Li/MnO_2、Li/SO_2、$Li/SOCl_2$等六个品种已商品化，应用于心脏起搏器、电子手表、计算器、录音机、通信设备、导弹点火系统、火炮发射系统、声呐浮标、潜艇、鱼雷、飞机及一些特殊军事装备中。

以Li/Ag_2CrO_4电池为例，其电极反应如下：

负极反应 $Li(s) \longrightarrow Li^+(aq)+e^-$

正极反应 $Ag_2CrO_4(s)+2Li^+(aq)+2e^- \longrightarrow 2Ag(s)+Li_2CrO_4(s)$

电池反应 $2Li(s)+Ag_2CrO_4(s) \longrightarrow Li_2CrO_4(s)+2Ag(s)$

10.4.3 蓄电池

蓄电池主要有铅蓄电池、氢镍电池、镉镍电池和锂离子电池。

1. 铅蓄电池

铅蓄电池用硫酸做电解质,故又称铅酸蓄电池,其负极为一组充满海绵状金属铅的铅锑合金格板,正极为一组充满二氧化铅的铅锑合金格板,两组格板交替浸泡在稀硫酸(密度为 1.2～1.3 g·cm^{-3})溶液中。电池可用下式表示:

$$(-)Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2(+)$$

放电时[见图 10.6(b)],反应为

负极反应　$Pb(s)+SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s)+2e^-$

正极反应　$PbO_2(s)+4H^+(aq)+SO_4^{2-}(aq)+2e^- \longrightarrow PbSO_4(s)+2H_2O(l)$

电池反应　$Pb(s)+PbO_2(s)+2H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2PbSO_4(s)+2H_2O(l)$

放电后,正负极都生成一层 $PbSO_4$。放电到一定程度又可充电[如图 10.6(a)所示],充电时,把极板分别和直流电源的负极和正极相连,两极反应是放电时两极反应的逆反应。

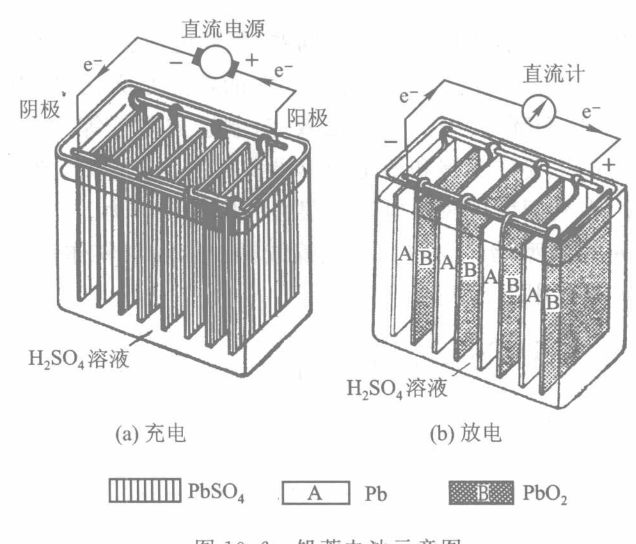


图 10.6　铅蓄电池示意图

铅蓄电池的标准电动势是 2.044 V,铅蓄电池具有充、放电可逆性好,电动势高,电压稳定,价格低廉等优点,因此广泛用作汽车、柴油机等的启动电源,搬运车辆、坑道及矿山车辆和潜艇的动力电源。汽车的电瓶一般由三个单元组成,工作电压为 6.0 V,正常情况下可以充放电 300 次。铅蓄电池的主要缺点是笨重、防震性差、易溢出酸液等。20 世纪 80 年代以来,铅蓄电池在性能、结构、原材料选择等方面均有了很大的改进,尤其是在性能提高(轻量高能)、使用简便(密封免维护)等方面有了很大的进展。

2. 镉镍电池

镉镍电池是开发比较早的一种碱性蓄电池，可用下式表示：

$$(-)\mathrm{Cd}\mid \mathrm{KOH}(1.19\sim1.21\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}})\mid \mathrm{NiO(OH)}\mid \mathrm{C}(+)$$

放电时的反应为

负极反应　$Cd(s)+2OH^-(aq) \longrightarrow Cd(OH)_2(s)+2e^-$

正极反应　$2NiO(OH)(s)+2H_2O(l)+2e^- \longrightarrow 2Ni(OH)_2(s)+2OH^-(aq)$

电池反应　$Cd(s)+2NiO(OH)(s)+2H_2O(l) \longrightarrow 2Ni(OH)_2(s)+Cd(OH)_2(s)$

充电反应即为上述反应的逆反应。

镉镍电池电动势为 1.326 V，内阻小，电压平稳，反复充放电次数多，使用寿命长，且能在低温下工作，故小到电子手表、电子计算器，大到矿灯、飞机、火箭乃至卫星，都用到镉镍电池。但是由于镉对环境会产生污染，不少国家已禁止使用，代之而起的是性能更为优越的氢镍电池。

3. 氢镍电池

鉴于镉镍电池存在着镉的严重污染问题，氢镍电池备受关注，自 1991 年日、美将其投放市场以来，氢镍电池发展迅速。它的特点是无污染、电池容量大、可快速大电流充放电、循环寿命长、无记忆效应、制造成本低等。尤其是作为阴极材料的储氢合金的主要成分镍和稀土金属是我国的丰产金属，原材料取材方便、价格低廉，因此，在我国发展氢镍电池有很强的国际竞争力。

氢镍电池是以新型储氢材料——钛镍或镧镍合金材料作负极的电池，电池电动势为 1.20 V，可用下式表示：

$$(-)\begin{matrix}\mathrm{Ti-Ni}\\(\mathrm{La-Ni})\end{matrix}\mid \mathrm{H_2}\mid \mathrm{KOH}\mid \mathrm{NiO(OH)}\mid \mathrm{C}(+)$$

放电时的反应为

负极反应　$H_2(g)+2OH^-(aq) \longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$

正极反应　$2NiO(OH)(s)+2H_2O(l)+2e^- \longrightarrow 2Ni(OH)_2(s)+2OH^-(aq)$

电池反应　$H_2(g)+2NiO(OH)(s) \longrightarrow 2Ni(OH)_2(s)$

充电反应为上述反应的逆反应。

4. 锂离子电池

锂电池的活性物质为金属锂，而锂离子电池的活性物质为锂离子。在锂离子电池中正、负极材料为 Li^+ 嵌入化合物。正极采用锂化合物 $LiCoO_2$、$LiNiO_2$ 或 $LiMn_2O_4$，负极采用锂－碳层间化合物，电解质为溶解性锂盐 $LiPF_6$、$LiAsF_6$ 等的有机溶液。在充、放电过程中，Li^+ 在两个电极之间往返嵌入和脱嵌，被形象地称为“摇椅电池”(rocking chair batteries，简写为 RCB)。

锂离子电池工作电压高(3.6 V),是镉镍、氢镍电池的三倍;体积小,比氢镍电池小 30%;质量轻,比氢镍电池轻 50%;能量密度高(140 W·h·kg^{-1}),是镉镍电池的 2～3 倍,氢镍电池的 1～2 倍;且无记忆效应,无污染,自放电小,循环寿命长,是新世纪发展的理想能源。

锂离子电池是 20 世纪 90 年代新发展起来的绿色能源,也是我国能源领域重点支持的高新技术产业,它以高可逆容量、高电压、高循环性能和高能量密度等优异性能而备受世人青睐。自 1991 年日本索尼公司开发成功以碳材料为负极的锂离子电池(Li_xC_6/LiX in PC−EC(1:1)/$Li_{1-x}CoO_2$)以来(LiX 为锂盐),锂离子电池已迅速向产业化发展,并在移动电话、摄像机、笔记本电脑、便携式电器上大量应用,1997 年锂离子电池的销售总产值已分别超过了氢镍电池和镉镍电池。锂离子二次电池被称为 21 世纪的主导电源,其应用领域不断扩大,对电池市场冲击巨大,大有独步天下之势。目前我国许多科研单位先后开展了锂离子电池材料及锂离子电池的研究,并已生产出其产品。

锂离子电池的符号表示为:

$$(-)C_n \mid LiClO_4-EC+DEC \mid LiMO_2(+)$$

充放电时的反应为

正极反应　$LiMO_2 \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^-$

负极反应　$C_n + xLi^+ + xe^- \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} Li_xC_n$

电池反应　$LiMO_2 + C_n \underset{放电}{\overset{充电}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}MO_2 + Li_xC_n$

式中,M=Co、Ni、Fe、W 等,正极化合物有 $LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFeO_2$、$LiWO_2$ 等,负极化合物有 Li_xC_6、TiS_2、WO_3、NbS_2、V_2O_5 等。

10.4.4 燃料电池

燃料电池是一种典型的绿色电池,它的重要意义还在于它属于一种发电装置,能不断地将燃料直接转变为电能。这种电池能量转换效率高,理论上可达 100%,在实际应用时,其总效率可达到 83%,而一般柴油发电机仅为 35%～40%。

燃料电池按使用的燃料和氧化剂的不同,可分为氢-氧燃料电池、甲醇-氧燃料电池、肼-空气燃料电池、烃燃料电池、氨燃料电池及高温固体电解质燃料电池等;按电池所采用的电解质的不同,可分为碱性燃料电池、磷酸型燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池、质子交换膜燃料电池等。所用的燃料主要有氢气、甲醇、肼、煤气和天然气等,所用的氧化剂有氧气、空气及氯、溴等卤素单质。下面以碱性氢-氧燃料电池为例说明其工作原理:

碱性氢-氧燃料电池以30%～50%KOH溶液为电解质，负极是多孔镍电极或多孔碳电极，通入H_2燃料，正极是氧化镍覆盖的多孔镍电极或多孔碳电极，通入氧气(如图10.7)，电池可由下式表示：

$$(-)C \mid H_2 \mid KOH \mid O_2 \mid C(+)$$

负极反应 $H_2(g)+2OH^-(aq) = 2H_2O(l)+2e^-$

正极反应 $O_2(g)+2H_2O(l)+4e^- = 4OH^-(aq)$

电池反应 $2H_2(g)+O_2(g) = 2H_2O(l)$

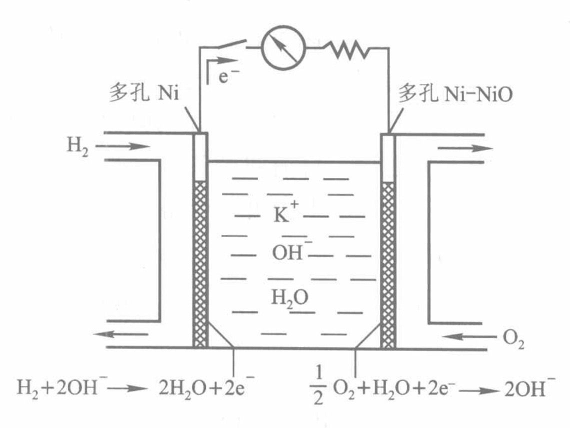


图10.7 碱性氢-氧燃料电池示意图

由于燃料电池的反应物质储存在电池之外，可以随着反应物质的不断输入而连续发电，因此燃料电池可用于建造发电站。日本在20世纪90年代已建造了十几座兆瓦级的磷酸型燃料电池发电站。碱性燃料电池和质子交换膜燃料电池可以在常温下启动工作，其能量密度高，是理想的航天器工作电源；尤其是采用氢气作为燃料，工作时排放出的水可供宇航员饮用，这样就不必另外携带饮用水。此外，燃料电池还可以作为电动汽车的电源、潜艇的动力电源、野外作业便携式电源等。

10.4.5 废电池的污染

随着人们环保意识的增强，废电池的回收和综合利用迫在眉睫。电池中含有大量的重金属、酸、碱、电解质溶液等污染物质。重金属主要有镉、铅、汞、镍、锌、锰等，其中镉、汞、铅对于环境和人体健康有较大危害。

危害较大的废电池除镉镍电池、铅酸蓄电池外，还有大量的含汞电池，包括氧化汞电池(已于1999年强令淘汰)、某些锌锰干电池和碱性锌锰电池。以常用的锌锰干电池为例，负极材料锌、正极材料二氧化锰以及中间电解质氯化铵危害并不严重，然而为了防止电池中的锌溶解释放出氢气而造成电池的涨破，通用的

方法是在电池糊状液中放入氯化汞。汞被锌置换出来后与锌形成锌汞齐，可以抑制锌极的过电势。在碱性锌锰电池中，为了防止氢气的释放同样也在锌粉中加入汞以形成汞齐。发达国家在20世纪90年代就找到了汞的替代物，并实现了电池的无汞化，我国在未来的几年内也将实现这一目标。

10.5 新 能 源

化学在新能源的开发和利用方面起着关键作用。下面主要对前景诱人的氢能、太阳能、生物质能作简要介绍。

10.5.1 氢能

氢能是一种理想的、极有前途的二次能源。氢气作为能源有许多优点：氢气燃烧后只生成 H_2O，不污染环境；氢气的燃烧热值大，可以充分满足热机需求；同时，它的来源不受资源的限制，因而可广泛用于燃料、发电、汽车、飞机、宇航等方面。然而，要使氢成为大量使用的能源，必须解决氢的廉价制取技术及氢的安全、方便地贮存、运输等问题。

目前工业制取氢气的方法主要有电解(食盐)水制氢法和水煤气法。这两种方法本身就要消耗大量的外来能源。现在已出现了一些新的工业制氢方法，如热化学分解制氢法、光化学制氢法、太阳能电池电解水制氢法(见10.5.2)和生物制氢法。

光化学制氢法是利用太阳光的能量，在催化剂的作用下，使水分子分解而制取氢气：

$$H_2O(l) \xrightarrow[\text{光催化剂}]{h\nu} H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

光催化剂种类很多，如一些无机复合体、复合半导体、合成染料等。光化学制氢的关键就在于选择合适的催化剂，目前各种光催化制氢的方法仍处于试验阶段。

生物制氢则是利用一些微生物或植物如蓝绿海藻等来制氢。

生物制氢的思路是在1966年首先提出的，20世纪90年代开始受到极大重视，一些工业发达国家如德、日、美等都成立了专门机构，制定生物制氢技术发展计划，开展基础性和应用性研究，希望在21世纪实现工业化生产。但目前研究进展并不理想，一般研究都集中在细菌和酶固定化技术上面，离工业化生产还有很大距离，还没有完成中试生产。

哈尔滨工业大学市政环境工程学院的研究者利用细菌从污水中分解收集氢

气，在世界范围内率先成功完成中试实验，使工业化生物制氢成为可能。该项研究被中国科学院、中国工程院评为2000年中国十大科技进展新闻和世界十大科技进展新闻之一。

哈尔滨工业大学从1990年开始生物制氢技术研究，1994年提出了以厌氧活性污泥为原料的有机废水发酵法生物制氢技术。该项技术突破了生物制氢技术必须采用纯菌种和固定技术的局限，开创了利用非固定化菌种生产氢气的新途径，并首次实现了中试规模长期持续产氢。在此基础上，他们又先后发现了产氢能力很高的乙醇发酵类型，发明了连续流生物制氢技术反应器，初步建立了生物产氢发酵理论，提出了最佳工程控制对策。该项技术和理论成果在中试研究中得到了充分验证：中试产氢能力达5.7 $N \cdot m^3 \cdot d^{-1}$，氢气产率比国外同类的小试研究高几十倍；开发的工业化生物制氢系统工艺运行稳定可靠，制氢规模可达500～1 000 $N \cdot m^3 \cdot d^{-1}$，纯度大于99%（质量分数），且生产成本明显低于目前广泛采用的电解水制氢法。这一开创性成果具有广阔的应用前景和显著的环境效益、经济效益和社会效益。

氢气可以像天然气一样用高压钢瓶储运，但是容积0.04 m^3的钢瓶在1.5×10^7 Pa下，只能装0.5 kg氢气，不到装载器质量的2%，运输成本太高，此外还有氢气压缩能耗和相应的安全问题。液氢也可以作为氢的储存状态之一，它是通过高压氢气绝热膨胀制成的。液氢沸点仅20.38 K，汽化焓仅0.91 $kJ \cdot mol^{-1}$，因此稍有热量从外界渗入容器，即可快速沸腾而损失。短时储存液氢的贮槽是敞口的，允许其有少量蒸发以保持低温；较长时间储存液氢则需用真空绝缘贮槽。近年来，利用一些固态的过渡金属、合金的贮氢技术发展较快，它们在一定温度和压力下会大量吸收氢而生成金属氢化物，而反应又有很好的可逆性，适当改变温度和压强即可发生逆反应，释放出氢气，且释氢速率较大。目前认为最有希望的合金有$LaNi_5$、FeTi、TiCo等二元合金和LaNiCu、TiFeMn、TiZrCrMn等多元合金。如$LaNi_5$吸氢后可形成固体氢化物$LaNi_5H_6$，单位体积贮氢量可达88 $kg \cdot m^{-3}$，已超过同体积液态氢的质量。不过，在金属氢化物储氢技术的推广应用中仍有一些技术问题需要改进和完善。

10.5.2 太阳能

太阳能是一种资源丰富、无污染的最佳自然能源。人们利用太阳能的方法主要有三种：① 太阳能直接转换成热能，如太阳能热水器、太阳灶、太阳能住宅及太阳能温室等。我国是世界上拥有太阳能热水器最多的国家。② 太阳能直接转换成化学能，即光化学转换（见10.5.1）。③ 太阳能直接转换为电能，如太阳能电池。这里只简单介绍太阳能电池。

太阳能电池是利用光电效应的原理制成的。目前所用的主要材料有单晶

硅、多晶硅和非晶硅材料。在太阳能电池方阵中，通常还装有蓄电池。

太阳能电池在现代高科技中得到了广泛应用，它为人造卫星和宇宙飞船探测宇宙空间提供了可能、方便的能源。例如卫星上的电源由太阳能电池方阵和蓄电池组成，当卫星朝着太阳飞行时，太阳能电池方阵受太阳照射产生电能，供卫星用电，并同时向卫星上的蓄电池充电；当卫星背着太阳飞行时，蓄电池放电，使卫星上的设备保持正常运行。人在宇宙飞船或空间站中生活可以由太阳能电池提供能量（热能、电能）维持化学反应，提供人体所需的氧气和水，同时不断除去人体排出的二氧化碳和异味物质，主要反应如图 10.8 所示。

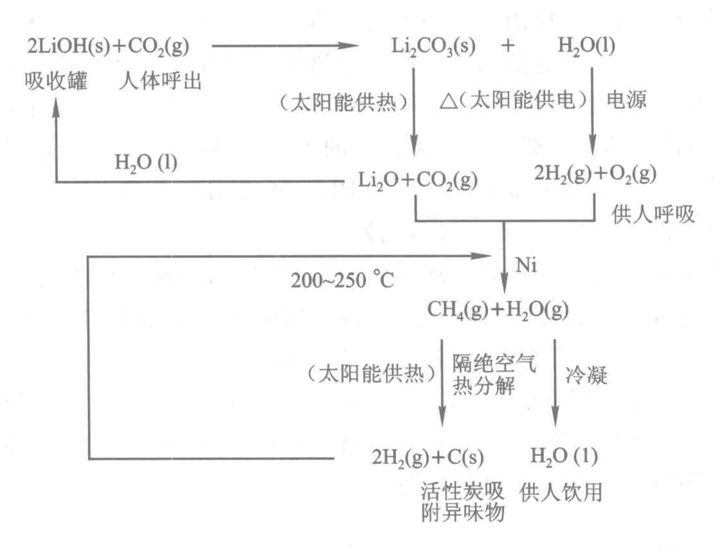


图 10.8 宇宙飞船内 H_2O 和 O_2 的循环

太阳能电池在其他方面的应用也在不断扩大，如“太阳挑战号”是第一架太阳能电池作动力的飞机；太阳能电池作动力的小型汽车、摩托车也已研制成功。

随着对太阳能电池光电转换材料的组成、结构和性能研究的不断深入，太阳能电池的开发应用必将逐步走向产业化、商业化，有望成为新世纪人们日常生活中的重要能源。

10.5.3 生物质能

生物质能特指蕴藏在生物质中的能量，是太阳能以化学能形式贮存的，它直接或间接来源于植物的光合作用。生物质是地球上广泛存在的物质，它包括所有动物、植物和微生物，以及由这些有生命物质派生、排泄和代谢的许多有机质。各种生物质都具有一定的能量。地球上的植物进行光合作用所耗费的能量，占太阳照射到地球总辐射量的 0.2%。这个比例虽不大，但绝对值却很惊人，光合

作用消耗的能量是目前人类能源消耗总量的40倍。可见，生物质能是一种潜力巨大的能源。生物质资源的开发利用也是绿色化学研究的战略任务(见11.4.2)。

生物质能的开发和利用具有非常大的潜力，主要包括两方面：一是建立以沼气为中心的农村新能量、物质循环系统，使秸秆中的生物能以沼气的形式缓慢地释放出来，解决燃料问题；二是建立能量农场、能量林场及海洋能量农场。

农村沼气池的主要填料是畜粪、秸秆、污泥和水等，在严格的厌氧条件下，经过沼气细菌的作用，使复杂有机物中的部分碳化合物彻底还原成 CH_4，这是沼气的主要成分。随着农村沼气使用的日益推广和大型厌氧工程技术的进步，20世纪90年代以来，世界范围内的一些大型沼气工程有了迅速发展。沼气的应用十分广泛，不但可作为燃料煮饭、照明，还可用于动力能源，如既可用作煤气机的燃料，还能用作汽油机或柴油机改装而成的沼气机燃料，以沼气为燃料的汽车已经问世。沼气中还含有少量 H_2S、NH_3、PH_3，所以沼气是有毒有臭的气体。为了确保安全，在使用前一定要经过净化处理。

将固体生物质气化成一氧化碳气体；将固体生物质通过微生物作用或化学合成方法液化成乙醇、甲醇等液体燃料；将生物质热分解，制取生物油、生物炭和可燃烧气体，也是生物质能转化利用的研究方向。

由于生物质能资源极为丰富，又是一种可再生能源，据专家预测，到2050年，以生物质能为重要组成部分的能源，将以相同或低于矿物燃料的价格，提供全球电力能源的3/5和直接燃料能源的2/5。

思考题与习题

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 煤的气化是指在隔绝空气条件下加强热，使煤中有机物转化成焦炭和可燃性气体的过程。

(2) 煤炭在燃烧过程中产生的主要污染物为CO和 SO_2，石油(汽油)在燃烧过程中产生的主要污染物为CO，因此石油产生的污染比煤炭轻。

(3) 汽油的辛烷值分布在0～100之间，并对应于汽油的标号，80号的汽油表示汽油中含有80%的辛烷和20%的其他烃类。

(4) 为了避免含铅汽油对大气的污染，近年来世界各国普遍采用了甲基叔丁基醚(MTBE)、甲基叔戊基醚(TAME)取代四乙基铅作汽油添加剂。

(5) 发展核能是解决目前能源危机的重要手段，近年来北欧和我国政府均采取了积极的态度，加快核电站的建设。

(6) 能引起环境污染的电池主要有铅蓄电池、镉镍电池、氧化汞电池等，由于锌、锰元素对环境的危害很小，因此锌锰电池是无污染电池。

(7) 在燃料电池中没有发生直接的燃烧反应，它通过原电池原理不断地将燃料直接转变

为电能，这种电池能量转换效率高，理论上可达100%。

2. 填充题：

(1) 化石燃料包括________，我国是以________消费为主的国家。

(2) 煤是由古代植物转化而来的，煤的煤化过程包括了________阶段。根据煤化的程度不同可将煤分为________四类；根据煤炭中硫的含量不同又可将煤分为________四类。

(3) 煤的综合利用方法主要包括________。

(4) 为了提高汽油的辛烷值，可采取两种途径，一是________，二是________。

(5) 发展核电曾被国际上认为是解决电力缺口的重要选择。但有两个问题必须引起高度重视：一是________，二是________。

(6) 核聚变反应比核裂变反应作为能源更有发展前途，但要实现核聚变反应发电，应攻克的主要技术问题是________。

(7) 碱性锌锰电池是第三代锌锰电池。它克服了传统锌锰电池________的缺点，其特征是________。

(8) 制约氢能源大规模应用的因素为________，最有希望突破的途径有________。

3. 区别下列概念：

(1) 一次能源与二次能源

(2) 再生能源与非再生能源

(3) 核聚变与核裂变

(4) 一次电池与二次电池

(5) 锂电池与锂离子电池

(6) 普通锌锰电池与碱性锌锰电池

(7) 煤的气化与煤的干馏

4. 试根据不同的能源分类方法，对下列能源分类：

(1) 石油　(2) 氢气　(3) 乙醇　(4) 沼气　(5) 锂离子电池

(6) 煤　(7) 核能　(8) 电力　(9) 风能　(10) 潮汐能

5. 写出下列几种电池的电极反应和电池反应(化学反应方程式)：

(1) 普通锌锰电池

(2) 碱性锌锰电池

(3) 铅蓄电池

(4) 氢镍电池

(5) 锂离子电池

(6) 碱性氢-氧燃料电池

6. 煤和由煤与水蒸气反应[$C(s)+H_2O(g) \longrightarrow H_2(g)+CO(g)$]而得的水煤气($CO$与$H_2$等物质的量混合物)都可用作燃料。设煤含碳80%，其余可燃成分忽略不计。试通过计算说明，在实际应用中以水煤气代替煤作燃料的优缺点。(提示：在任何能量转换过程中，总会有一些能量变成热而扩散到环境中。例如，欲往某体系输入x kJ的热量，实际上提供的热

量要远多于该值。)

7. 某天然气的体积分数组成为:CH_4 85.0%,C_2H_6 10.0%,其余为不可燃组分。气体的温度为 298 K,压力为 111 kPa,试计算燃烧 1.00 m^3 这种天然气的 $\Delta_r H_{298}^{\ominus}$ 是多少?

8. 计算 1 m^3 煤气(100 kPa,273 K)燃烧时所放出的热量。已知煤气组成如下表:

组分	CO_2	C_3H_8	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2
体积分数/%	4.0	4.0	0.5	5.0	30.5	52.0	4.5

9. 某油田原油的组成如下,计算此原油的燃烧热值是多少($kJ \cdot kg^{-1}$)?

组分	C	H	O	N	S	灰分	水分
质量分数/%	86.04	12.14	0.54	0.20	0.15	0.03	0.7

10. 一座每年发电量为 1.0×10^6 kW 的大型发电站,每年要耗标准煤 3.5×10^6 吨(标准煤的燃烧热值为 30 $kJ \cdot g^{-1}$),试问同样规模的核电站,每年需要核燃料铀-235 多少千克?秦山核电站某机组装机容量为 3×10^5 kW,每年需要核燃料铀-235 多少千克?

11. 镭的放射性衰变反应为

$$^{226}_{88}Ra \longrightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$$

试计算 1 mol Ra 镭-226 放射性衰变释放出来的能量为多少千焦?(已知$^{4}_{2}He$,$^{222}_{86}Rn$,$^{226}_{88}Ra$的摩尔质量分别为:4.0015 $g \cdot mol^{-1}$,222 $g \cdot mol^{-1}$,225.9771 $g \cdot mol^{-1}$)

12. 试按照爱因斯坦质能关系式 $E = \Delta m \cdot c^2$ 计算太阳的近似寿命。已知太阳质量 $m = 1.982\times10^{27}$ kg,太阳平均功率 $P = 3.865\times10^{26}\ J \cdot s^{-1}$。

第十一章 化学与环保

20世纪的高度工业化，为人类带来了丰富的物质生活。当人们陶醉在现代物质文明的舒适享受中时，由于资源的过度开发和生态与环境的严重破坏而引发的自然灾害和各种疾病正向人类席卷而来。人类面临着既要快速发展，又要保证生存安全，保护生态环境的严峻课题。从环保的角度看，造成生态和环境危害的大量污染物主要来源于与化学过程密切相关的化学工业、冶金工业、能源工业等。化学过程以及化学品已经成为污染物的主要来源。然而要从根本上解决这些环境问题却又离不开化学的关键作用。事实上，化学不仅能够为研究环境中物质间的相互作用，包括各种污染物在环境介质（大气、水体、土壤、生物）中的存在、化学特性、行为和效应提供理论、方法和技术，并在此基础上提供控制污染的化学原理和方法；而且还能够利用其原理从源头上消除污染，即采用无毒、无害的原料和洁净、无污染的化学反应途径与工艺，生产出有利于环境保护与人类安全的环境友好化学产品，如可降解的塑料、可循环使用的金属和橡胶、对臭氧层不会构成威胁的新型制冷剂、能控制害虫而不危害人类和有用生物的农药等。前者构成了环境化学的研究领域，后者则已经形成了一个新兴的化学分支——绿色化学。

11.1 环境与污染

11.1.1 环境的概念

人类赖以生存的环境由自然环境和社会环境组成。自然环境是指人类生存和发展的各种自然因素，它由大气圈、水圈、岩石圈和生物圈等几个自然圈组成，即我们通常说的阳光、空气、水、土壤、岩石、动物、植物、微生物、温度、湿度、气候等。社会环境是指经过人类加工改造过的各种因素，如城市、村落、水库、港口、公路、铁路、空港、园林等。我国的《环境保护法》指出：环境是指影响人类生存和发展的各种天然的和经过人工改造的自然因素的总体，包括大气、水、海洋、土地、矿藏、森林、草原、野生生物、自然遗迹、人文遗迹、自然保护区、风景名胜区、

城市和乡村等。

11.1.2 人类和环境的关系——生态学原理

环境是人类生存和发展的物质基础，人类的生产和生活一刻也离不开环境，人人都生活在环境之中，都受环境的影响，反过来也都在影响着环境。这就是人类（包括其他生物）与环境的关系。

研究生物和环境关系的科学叫做生态学。生态学涉及的范围广、内容多，此处仅介绍与环境保护有关的几个生态学概念。

1. 生态系统

人、动物、植物和微生物等组成了生物界，生物在自然界中并不是孤立的，而是互相结合成生物群落而生存的。生物群落与大气、水、土壤、岩石、化学物质等非生物环境之间密切相关，既相互作用又相互制约，并进行着能量和物质的交换。这种生物群落与周围非生物环境构成的综合体就叫做生态系统。

生态系统是一个非常广泛的概念，小到包含几个藻类细胞的一滴水，大到整个宇宙本身都是一个独立的生态系统。它可以是自然的，也可以是人工的。自然生态系统包括：海洋、原始森林、大陆、湖泊、沙漠等；人工生态系统包括：村落、城市、矿区、工厂等。尽管它们之间千差万别，但是它们都是由生物群落和非生物环境共同组成的一个在一定结构、一定范围进行质、能循环，并相互作用、相互制约的系统。这种系统在一定时间、一定空间内可表现为生态系统的相对平衡。例如一个小小的池塘，池中有水、植物、微生物、昆虫和鱼类等，它们相互依存于一个水池中，相互关联，相互制约，在一定条件下可以保持相对平衡。鱼依靠浮游生物作食物来维持生命，鱼死了之后，微生物把它的尸体分解成有机物和其他成分，这些分解产物成为浮游植物的养料；另一方面，微生物在分解过程中需要消耗氧气，而浮游植物在光合作用下吸收营养物质并生产氧气，使水中氧气得以补充；浮游动物吃了浮游植物，鱼类又以浮游动物为食饵，如此相互依赖、相互联系、相互影响，在池塘中建立了一个小小的生态系统。各种独立的、精巧又复杂的生态系统相互关联便形成了地球的大生态系统。

2. 生态系统的能量流动和物质循环

每个生态系统都由一个能量流动和物质循环的系统组成。

(1) 能量流动　能量流动是指生态系统中的能量转移。例如，绿色植物（包括水中的浮游植物）能将日光辐射能转化为化学能贮存在有机物质中，在生态系统中它是生产者，居于重要地位；食草动物（包括浮游动物）通过食物关系将能量转化到有机体中，再通过食肉动物转化到食肉动物（包括某些鱼类）有机体中。食草、食肉动物是消费者，它们死后又被细菌或真菌等分解成简单的无机物，这

些细菌或真菌等被称为分解者;将分解者产生的无机物转化成植物的营养成分以供生产者再次使用,担当这项任务的细菌被称为转变者。在每一步的转换过程中均有能量的消耗和逸散,这个过程就是能量的流动,如图 11.1 所示。

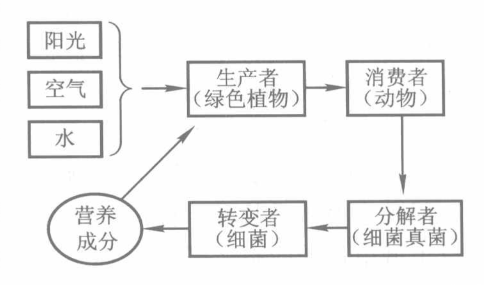


图 11.1 生态系统中能量的流动

在生态系统中通过食物关系把多种生物联系在一起,这种食与被食的关系相互连接形成所谓的食物链。以上绿色植物→食草动物→食肉动物就是最一般的食物链形式。对某一生态系统来说,这种食物链的关系就非常具体了,例如在湖泊中:藻类→甲壳类→小鱼→大鱼;在草原上:青草→野兔→狐狸→野狼。对于食物链需要说明两点:一是污染物或有毒物会沿着食物链逐次上升,最终进入人体;二是有毒物可以经过食物链逐渐富集,而且每经过一个营养级(被食一次)可以富集数倍、数十倍乃至数百倍。

(2) 物质循环 在生态系统中生物群落与环境之间的物质循环是非常复杂的。有构成生命主要元素的碳、氢、氮、磷循环,也有构成生命有机体的许多微量元素 Mn、Cu、Mo、Co、Zn、Se 等的循环。与环境污染关系较密切的主要有水、碳、氮等循环。

3. 生态平衡

在任何正常的生态系统中,能量流动和物质循环总是不断地进行着,在一定时期内,生产者、消费者和分解者之间能保持着相对的平衡状态,也就是说系统的能量流动和物质循环能保持较长时期的稳定,这种平衡状态就叫生态平衡。在自然界的生态系统中,生态平衡还表现为生物种类和数量的相对稳定。生态系统能够保持相对的平衡主要是由于生态系统内部具有自动调节能力。对污染物而言,这种能力就是通常所说的环境自净能力。当系统的某一部分出现了异常,就可能被不同部分的调节所抵消。但一个生态系统的自动调节能力总是有限的,超出这个限度,生态平衡就遭到破坏,就会产生环境污染问题(形成公害)。

11.1.3 环境问题与环境污染

所谓环境问题是指由环境受破坏所引起的后果,或是引起环境破坏的原因。大多数环境问题因果兼而有之,例如温室效应既是由环境破坏产生的后果,而其本身又是引起环境进一步破坏的原因。

当前人类面临的环境问题至少有以下 10 个方面：

① 全球变暖。有资料表明，在过去的 100 年中，全球气温上升了 0.6 ℃。自 1993 年以来，北极冰盖体积逐年缩减，1998 年成为有气象记录以来最炎热的一年。② 臭氧层破坏。按 1998 年 9 月的记录，南极上空臭氧空洞的面积已达 2720万平方千米，接近南极大陆面积的一倍。③ 生物多样性减少。到 2040 年，现有约 1000 万个物种中 70 万个物种将永远地消失。④ 酸雨侵袭。世界各国皆不同程度地遭受其害，当前我国酸雨覆盖率以国土面积计已近 40%，并有半数以上城市遭受酸雨之害。⑤ 绿色屏障锐减。世界森林面积每年约减少2000万公顷。⑥ 土地荒漠化。全球有 19.6 亿公顷土壤正趋于荒漠化，直接受害人数高达 2.5 亿。⑦ 大气污染。据统计，目前全球有 11 亿人口生活在空气污染的城市中。⑧ 水资源污染。在世界范围内，已经确定存在于饮用水中的有机污染物达 1100 多种，每年至少有 1500 万人死于水污染引起的各种疾病。⑨ 海洋污染。目前，全球每年都有数十亿吨的淤泥、污水、工业垃圾和化工废物等直接流入海洋，河流每年也将近百亿吨的淤泥和废物带入沿海水域。海洋对日益增多的污染废水净化能力每况愈下。海洋环境日益恶化，尤其是近岸海域污染严重，赤潮频发使近海鱼虾锐减。⑩ 垃圾大量积留。全球垃圾年积留量达 100 亿吨以上。

环境问题多数是由于人为污染造成的，由人为原因引起的污染物滋生而产生的突发事件通常称为公害。公害事件会在短期内引起公众生活环境恶化，常表现为人群大量发病和死亡，有的公害事件还具有时间延续性，其影响可长达数十年之久。从 20 世纪 30 年代以来，世界上发生了一系列的公害事件。表 11.1 列举了具有代表性的重大公害事件。

我国的环境状况恶化程度令人震惊。据 2000 年的资料显示，我国每年因环境污染造成的损失高达2830亿元人民币，其中仅水污染一项，估计一年造成的经济损失约 500 亿元。现有环境监测的 432 条大小河流中，80%受到不同程度的水体污染，60%支流受到污染；全国2800多个湖泊，凡能接纳城镇污水的，大多出现水体富营养化现象；桂林熔岩区 30 米地下水重金属超标 10～20 倍。另外，地下水的过度开采，使京、津、沪出现大面积土地沉降 1.5～2 m；大气中二氧化硫、一氧化碳、有毒悬浮微粒等引起了严重的大气污染，空气污染导致许多城市肺癌死亡率增至万分之二。森林覆盖率由 1949 年的 30%左右，已下降至不足 14%，草原退化严重，水土流失面积达 155 万平方千米，占国土面积的 16%。这些教训和严峻的现实再次提醒我们，人类如果不注意生态和环境的保护，必将遭到大自然的报复，最终危及人类的生存。因此，社会发展必须与生态和环境保护协调一致，人类社会的发展必须走可持续发展的道路。

表 11.1 震惊世界的公害事件

事件名称	地点	时间	事件发生原因	后果
马斯河谷烟雾事件	比利时马斯谷	1930 年 12 月	硫酸厂、钢铁厂排放 SO_2、SO_3、HF 等有害气体	死亡 60 余人,强烈刺激人体呼吸道
多诺拉烟雾事件	美国多诺拉镇	1948 年 10 月	硫酸厂、钢铁厂排放大量 SO_2 及金属粉尘	1.4 万人的小镇患病人达 43%,17 人死亡
伦敦烟雾事件	英国伦敦	1952 年 12 月起	工业及民用煤燃烧,排放大量烟尘与 SO_2	受害达万余人,死亡 4 000人左右
洛杉矶光化学烟雾事件	美国洛杉矶	1936 年起	大量排放石油燃烧废气及重金属粉尘等,在太阳光照射下产生光化学烟雾	农业减产,人们患红眼病及刺激五官,死亡 400 人
水俣事件	日本九州水俣镇	1953 年起	醋酸厂、氯乙烯厂排放大量含汞废水,使水中甲基汞含量增加	患者耳聋眼瞎,全身麻木,精神失常,残废,甚至死亡
富山事件	日本富山	1968 年起	炼锌厂未加处理的含镉废水任意排放,污灌后,粮食中含镉	骨痛病、胃病患者 280 余人,死亡 34 人
四日事件	日本四日市	1955 年起	石油工厂排放含酸废水及大量燃烧废气,其废气中含 SO_2 及锰、钛等金属粉尘	人们患气喘病,称“四日气喘病”,患者 6 370 人,死亡 33 人
米糠油事件	日本九州牟四市	1968 年起	生产米糠油时,由于载热体多氯联苯渗漏于油中,食用油及油饼含毒	人畜中毒,受害者万人以上,死亡 16 人
多氯代二苯并-对-二噁英类(PCDDs)事件	意大利米兰	1976 年	由化工厂爆炸散发出 PCDDs,8 个月后在法国北部某地检测到越界 PCDDs	家畜大量死亡,自然流产和畸形儿增多
海难原油事件	南美洲邻近特立尼达海域	1979 年	斯波莱士号大型油轮沉没,32.5 万吨原油入海	大片水域生态灾难
核废料事件	英国威尔士	1983 年	温茨凯尔核燃料后处理工厂含 Pu 废液大量流出	当地小儿白血病患者激增

续表

事件名称	地点	时间	事件发生原因	后果
博帕尔事件	印度博帕尔市	1984年12月	农药厂贮存异氰酸甲酯的贮罐泄漏	2 000余人死亡,2万余人中毒,5万人失明,20余万人受到影响
切尔诺贝利事件	苏联切尔诺贝利核电站	1986年4月	原子能发电站核试验反应堆爆炸,引起大火,辐射性物质大量泄漏扩散	约300万人受核辐射,由此死亡4 000余人,东欧诸国均受到波及
农药排毒事件	瑞士莱茵河	1986年	沿河药品仓库失火,30吨农药等随灭火用水排入河中	50万尾鱼死亡,4 000万人饮水受影响
中东原油大火事件	科威特	1991年	伊拉克军队纵火焚烧625口油井,将贮油库中大量原油放入海湾	天降黑雨,饮用水源受污染,造成海域生态灾难,呼吸道疾病患者激增
沙林毒气事件	日本东京	1996年	奥姆真理教教徒在地铁投放毒物甲氟膦酸异丙酯(沙林)	约5 500人患病,12人死亡,上百所学校停课
贫铀弹事件	南斯拉夫	1999年	北约军事集团连续78天轰炸南联盟国土,弹头中含23吨贫铀	产生严重的放射性污染

造成环境污染的人为污染源或污染物主要来自以下三方面:

化学方面:指直接向环境排放的有毒化学物质,或者由于化学反应在环境中生成的有害产物的污染,如汞、砷、氰化物、酚、化学农药等。"工业三废"(废气、废水、废渣)排放的主要部分是化学污染物。

物理方面:主要是指一些能量性的因素,如辐射、放射性、振动噪声、废热、电磁波、光、粉尘等对环境的污染。

生物方面:指各种病菌、致病霉菌、病毒、寄生虫以及水体中有毒或反常生长的藻类等对环境的污染。

由于化学污染物的种类多、数量大、来源广、性质互异,它们在环境中存在的时间和空间位置又各不相同,污染物之间或污染物与其他环境因素之间还存在相互作用和迁移转化等,处理与控制化学污染物尤为重要。以下将主要介绍大气和水体中的化学污染物及其处理与控制,并对在环境保护中起决定性作用

的绿色化学与清洁生产进行简单介绍。

11.2 大气污染与防治

11.2.1 大气的结构和组成

通常我们把包围地球的大气层叫做大气圈，其厚度约为1 000～1 400 km。大气圈的总质量约5.1×10^{18} kg，约为地球质量的百万分之一，大气主要分布在离地面80 km以内，其质量占大气圈总质量的99.999%。根据大气的物理性质、化学组成以及相对地面的垂直分布特性，可将大气分成五个层次，自下而上分别是对流层、平流层、中间层、暖层和逸散层。暖层离地面85～500 km，直接接受太阳光的照射，层中温度随高度的增加而增加，由于紫外线的作用，层中大气以等离子体状态存在，故又称为电离子层或热离子层；平流层距地表10～50 km，其中距地面约15～40 km间的平流层区臭氧浓度较大，又称臭氧层。

自然状态下的大气由干洁空气的气体混合物、水、大气气溶胶和活性自由基组成。干洁空气（注：大气与空气并无本质区别，一般对于某一特定场所和局部小地区供人和动植物生存的气体常用空气一词，而以大区域或全球性的气流作为研究对象则常用大气一词）的主要成分是氮（N_2）、氧（O_2）和氩（Ar），它们占空气总体积的体积分数分别为78.08%、20.95%、0.93%，三者共占干洁空气总体积的99.96%以上；其他成分所占体积则不到0.04%，这些次要成分有二氧化碳（CO_2）、氖（Ne）、氦（He）、氪（Kr）、氙（Xe）、氢（H_2）、臭氧（O_3），它们各自的体积分数见表11.2。

表 11.2 干洁空气的组成

气体类别	体积分数/%	气体类别	体积分数/%
氮（N_2）	78.08	氪（Kr）	1.0×10^{-4}
氧（O_2）	20.95	氢（H_2）	0.5×10^{-4}
氩（Ar）	0.93	氙（Xe）	0.08×10^{-4}
二氧化碳（CO_2）	0.03	臭氧（O_3）	0.01×10^{-4}
氖（Ne）	18×10^{-4}		
氦（He）	5.24×10^{-4}		

大气中的水汽含量随着时间、地点、气象条件的不同会有较大的变化，在极地区域其体积分数可达4%。大气中的水汽含量虽然不多，但对天气变化却起着重要作用。

大气中含有大量固体或液体的悬浮粒子，与承载它的空气介质（气体组分）一起组成大气气溶胶体系。在该体系中可能包含数百种有碍环境和生物健康的

污染物。

11.2.2 大气污染物的种类及污染的防治

大气污染物的种类很多,已引起人们注意的大致有百余种,其中对人类影响大,对环境危害严重的有:颗粒物、SO_x、CO_x、NO_x 等,如表 11.3 所示。

表 11.3 大气中主要污染物

污染物种类	主要成分	来源(举例)
颗粒物	碳粒、硅粉、尘埃、PbO_2 和 ZnO、各种金属微粒、烟雾、烟气、轻雾、喷雾等	烧煤设备、汽车尾气
含硫化合物	SO_2、SO_3、H_2SO_4、H_2S、RSH 等	烧油、烧煤设备、化工废气
含氮化合物	NO、NO_2、NH_3 等	汽车、工厂燃烧设备
含氧化合物	O_3、CO、CO_2 和过氧化物	汽车、工厂燃烧设备
卤素及卤化物	Cl_2、HCl、HF 等	化工厂
有机物	烃类、甲醛、有机酸、酮类、有机卤化物、多环致癌物质等	汽车及石油化工废气

下面简单介绍它们的主要来源、污染效应和防治方法。

1. 悬浮颗粒物

大气气溶胶由悬浮在大气中的许多大小不同的固体颗粒和细小液珠组成。这些颗粒物有的来自天然过程;有的来自人类活动,特别是工业过程,如燃烧产生的烟气、喷涂、配粉、切割、研磨等是这类污染物的主要来源;风沙卷起的无机物悬浮颗粒也飘散于大气中。按颗粒的大小可分为降尘和飘尘。降尘直径大于 10 μm,由于重力关系易沉降而除去;飘尘直径小于 10 μm,它易随呼吸进入人体肺脏,在肺泡内积累,并可进入血液及全身,对人体健康危害大,因此也称可吸入颗粒物(IP)。通常所说的烟、雾、灰都是用来描述飘尘存在形式的。

空气中的悬浮颗粒物给环境带来的影响有:① 对光产生吸收和散射,降低空气的可见度,减少日光射达地面的辐射量,对气温有致冷作用。② 粉尘对人体的危害程度取决于其性质和颗粒大小。其中含 SiO_2 的微粒、有毒的金属氧化物、放射性物质等的灰尘危害最大,细微灰尘最危险。人呼吸较大的灰尘后,95%可排出体外,而较小的微尘会沉着、黏附于体内,引起尘肺、癌症、呼吸道疾病和心脏病等。③ 悬浮微粒具有很大的表面积,有较强的吸附能力,是携带和传染病菌的媒介,有的浮尘本身还是很好的催化剂,能够引起其他污染物发生反应,导致“二次污染”。

大气中的悬浮颗粒物,尤其是飘尘,是大气中危害最久、最严重的一种污染物,环境监测和卫生部门常把它作为评价大气污染对健康影响的重要指标。

防治工业粉尘的方法大致可分为两类：一类是对能源结构进行改进或者对原煤进行加工利用，采用清洁能源，如水能、原子能、地热、海洋能及风能等，从根本上除去粉尘的来源。对原煤的加工利用，包括对原煤筛选，除去过细的粉尘，将块煤加工成型煤，将原煤转化为气能或电能等，可以降低粉尘的来源。另一类是在粉尘排放前进行治理。根据粉尘的粒径或浓度、粉尘的腐蚀性和毒性、废气的流量，以及要求的回收率、允许的压力降及经济指标的不同，可采用不同的方法和除尘设备。常用的设备有沉降室、旋风除尘器、洗涤塔除尘器、电除尘器和织物过滤器等。

2. 硫氧化物(SO_x)、硫酸雾

硫氧化物是指二氧化硫(SO_2)和三氧化硫(SO_3)，它们主要来自燃料中的硫(煤含硫 0.5%～5%，石油含硫 0.5%～3%)的燃烧。此外，一些金属冶炼厂、硫酸厂的排放气，一些含硫有机物的分解和燃烧，海洋及火山活动等均产生硫氧化物。从化学热力学上看 SO_2 的平衡转化率很高，但是如果没有催化剂存在，这个反应进行的速率极为缓慢。然而大气中的铁盐、镁盐等悬浮颗粒是该反应的良好催化剂，很容易使 SO_2 转化成 SO_3：

$$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\xrightarrow{\text{催化剂}}SO_3(g) \qquad K^{\ominus}(298.15\ K)=2.7\times10^{12}$$

此外，SO_2 在 300～400 nm 的太阳紫外光下也较易发生光化学反应生成 SO_3。SO_3 极易与水生成硫酸雾或硫酸雨，它不仅危害生物，而且会对建筑物、金属设备造成腐蚀与损害。

我国卫生标准规定，工业排气中 SO_2 的最大允许浓度为 10×10^{-6}(体积分数)。

目前，国内外已经应用的 SO_2 的控制方法分三类：① 燃烧前脱硫(如洗煤，微生物脱硫)；② 燃烧中脱硫(如工业型煤固硫，炉内喷钙)；③ 燃烧后脱硫，即烟气脱硫。其中只有烟气脱硫是目前世界唯一大规模应用的脱硫方式，是控制 SO_2 污染的主要技术手段。它通过碱性吸收剂或吸附剂捕集烟气中的二氧化硫，使其转化为较稳定且易机械分离的硫化合物或单质硫，以达到脱硫的目的。在烟气脱硫中，按照吸收剂和脱硫产物含水量的多少，烟气脱硫方法又分为两类：① 湿法，即采用液体吸收剂洗涤以除去二氧化硫，如湿法石灰石 /石膏脱硫工艺，海水脱硫工艺等；② 干法，用粉状或粒状吸收剂、吸附剂或催化剂以除去二氧化硫，如旋转喷雾干燥脱硫、半干法循环流化床脱硫、电子束脱硫脱硝法等。

3. 氮氧化物(NO_x)

氮氧化物的种类很多，造成大气污染的主要是 NO 和 NO_2。在通常情况下，N_2 不会与 O_2 反应，但在高温条件下，例如汽车、飞机的内燃机及高温燃烧的工业锅炉内，空气中的 N_2 就可以与 O_2 反应生成 NO 和 NO_2，这是氮氧化物污

染物的主要来源。

NO 和 NO_2 会刺激呼吸系统，并能和血红蛋白的活性基因血红素结合生成亚硝基和硝基血红素而使人中毒，NO_x 更严重的危害是在形成光化学烟雾过程中起了关键作用。

氮氧化物的消除要比 SO_2 困难得多，一是因为氮氧化物比较稳定，二是烟气中除了 NO_x，还有 H_2O、CO_2、SO_2 等，后者的浓度比 NO_x 大得多，又比 NO_x 活泼。比较可行的除去氮氧化物的方法是催化还原法，让 NO_x 在粒状催化剂上与 SO_2、CO、NH_3、CH_4 等还原性气体反应生成 N_2 和 O_2。另外洗涤技术也在研究之中，它是利用 NaOH 或 $Ca(OH)_2$ 与 NO_x 反应，生成硝酸和亚硝酸盐而除去氮氧化物。

4. CO 和 CO_2

燃料燃烧时，供氧不足会产生 CO；另外燃烧温度很高，CO_2 也会分解为 CO 和 O_2，因此在燃料燃烧时总会有 CO 生成。1970 年全世界人为污染源向大气排放 CO 约 3.59×10^{11} kg，主要是由于燃料燃烧不完全造成的。近年来由于对燃烧装置及燃烧技术的改进，固定源排放的 CO 量已明显减少，但流动源如汽车等燃烧排放的 CO 占人为污染量的 55%以上，这已引起人们的充分注意。目前许多国家都致力于开展汽车尾气的净化研究工作。

CO 是无色无臭的气体，因此更要警惕它的污染，人体吸入 CO 即与血红蛋白结合，阻碍血红蛋白的输氧，导致人体缺氧，轻者中枢神经系统受损，严重时则昏迷、痉挛，甚至死亡。CO_2 与 CO 不同，它本身无毒，但 CO_2 是一种温室气体，若其含量不断增加，超过了植物光合作用的能力，会引起全球气候变暖。

5. 烃类化合物(C_xH_y)

烃类化合物主要来自石油开采、炼油厂的废气以及汽车油箱的逸漏和汽车尾气。

烃类化合物对生态系统的破坏是多方面的。它们进入大气后，附着在飘尘上，随呼吸进入人体，严重危害人类的健康。含碳原子较少的烃类如乙烯、丁烯等不饱和烃能和 O_2、NO_x 或 O_3 等发生反应，生成光化学烟雾的某些极毒成分。

治理烃类化合物的污染主要采用焚烧、吸附、吸收和冷凝等方法。

在其他大气有机污染物中，危害最大的首推氟利昂，它是破坏高空臭氧层的主要物质。

需要特别指出的是，防止大气污染，保护环境，光靠治理是远远不够的，必须对现有工艺进行改造，使生产全过程不产生污染或者使污染消灭在生产过程中，即实现清洁生产，这样才能达到根除污染的目的。另外植树造林也是有效地防止大气污染的方法。它不仅可以调节大气中 O_2 与 CO_2 的含量，使之正常化，而且还具有吸尘、吸收大气中的 SO_2、NO_x 等有害气体的能力，并且起到调节气

温、防止噪音、保持水土等重要作用。

11.2.3 几种综合性大气污染

近三四十年来，地球上出现了一些带有区域性或全球性的影响生态平衡和人类生存的综合性大气环境污染，主要有臭氧层空洞、温室效应、酸雨和光化学烟雾等。

1. 臭氧层空洞

臭氧(O_3)是氧气(O_2)的同素异形体。臭氧在地面附近的大气层中含量极少，只占大气组成的千万分之几，而在离地面 15～40 km 的平流层中有一个臭氧浓度较大的臭氧层，但浓度最大处也只有大气组成的十万分之一左右，体积分数约为 6.4×10^{-6}。在该层中，存在着臭氧的形成与消除反应：

$$O_2 \xrightarrow[\lambda<242\ \mathrm{nm}]{h\nu} 2O \qquad O+O_2 \longrightarrow O_3$$

$$O_3 \xrightarrow[\lambda=220\sim320\ \mathrm{nm}]{h\nu} O+O_2$$

可见，在平流层大气中同时存在着臭氧形成和分解两种光化学过程，当两种过程达到动态平衡时，就形成了一个浓度相对稳定的臭氧层。臭氧分子的形成和分解过程强烈地吸收 200～320 nm 波长范围内的太阳光紫外线(吸收了高空中 99%的来自太阳的紫外辐射)，阻挡着过量太阳光紫外线到达地表层，因而能防止紫外线对地球生物的危害，有效地保护了地面生物的生存。

1984 年，英国科学家首次发现南极上空出现“臭氧空洞”。1985 年，美国的“雨云-7”号气象卫星也观测到这个面积与美国大陆大小相似的臭氧层空洞，而且查明臭氧减少的现象常发生在 9—10 月之间。随后在北极地区也出现了类似南极上空的臭氧层空洞。观察还发现，臭氧层空洞并不是固定在某一地方或某一地区，它是会移动的，且面积有逐渐扩大的趋势。

引起臭氧层破坏的原因有多种，目前认为主要来自三个方面：一是大量用作制冷剂和发泡剂的氟利昂(氟氯烷烃类)和灭火剂哈龙(含溴的卤代甲烷和卤代乙烷)；二是大型喷气式飞机在高空(平流层底部)频繁飞行，排出的大量 NO_x、CO_x 和烃类化合物；三是核试验的火球将大量的 NO_x 带入 30～40 km高空。

进入平流层的氟利昂、哈龙等受紫外线辐射，分解产生的一些活性物质 Cl• 、Br• 、ClO• 、BrO• 等及进入平流层的 NO_x、HO• 、HOO• 、H 等，均能引发破坏 O_3 的循环催化反应：

$$NO(Cl\bullet,HO\bullet\ 等)+O_3 \longrightarrow NO_2(ClO\bullet,HO_2\bullet\ 等)+O_2$$

$$NO_2+O\bullet \longrightarrow NO+O_2$$

总反应 $O_3 + O\cdot \longrightarrow O_2 + O_2$

平流层臭氧含量的减少，使射入地表的短波辐射剂量增加，对人类造成极大危害，如破坏生物体内的脱氧核糖核酸，使人类皮肤癌发病率增加，还会伤害植物的表皮细胞，抑制植物光合作用的生长速度，使粮食减产，加剧温室效应等。据估算，臭氧层中臭氧的浓度每减少1%，短波长紫外线辐射增强2%，皮肤癌的发病率将提高4%。按目前臭氧被破坏的速度推算，到2075年，臭氧将比1985年时减少40%，因此全球皮肤癌患者将达1.5亿人，农作物减产7.5%，水产资源减少25%。

研究表明，臭氧层的破坏90%来自大量使用的氟利昂。氟利昂之所以能破坏臭氧层，并不是因为其中含有氟原子，而是因为其中含有氯原子。哈龙由于含有溴原子，其危害比氟利昂大几倍甚至几十倍。氟利昂和哈龙非常稳定，在对流层不分解、不被雨水冲刷，能够直接进入平流层破坏臭氧层。一般来说，氟利昂和哈龙中的氯原子、溴原子越多，对臭氧层的危害越大。目前人们已经研制出含氢不含氯的氟利昂(如 CF_3CH_2F)作为家用电冰箱的制冷剂和发泡剂，这种氟利昂就不那么稳定，有可能在对流层中被 $HO\cdot$ 氧化而分解。因此国际上又把氟利昂分成两类，一类是含氯氟利昂(CFCs)，一类是含氢不含氯的氟利昂(HFCs)。近年来对HFCs的使用又引起了人们的极大关注，因为这类气体属于能对气候产生明显影响的温室气体。

对臭氧层的保护是一个全球性的问题，为此已召开了多次国际会议，并在1985年通过了《维也纳保护臭氧层公约》，1987年达成了《蒙特利尔议定书》，规定以1986年受控物质的生产和消费量为控制标准，分阶段控制：从1989年7月1日起氯氟烃的生产和消费不准超标；从1993年7月1日起氯氟烃的生产和消费要比标准减少20%；1998年7月1日起再减少30%；总共削减50%，对发展中国家可以宽限10年，2030年停用氟利昂HFCs。目前，随着《蒙特利尔议定书》在世界范围内被广泛遵守，耗损臭氧物质的排放量正在迅速减少。预计臭氧层空洞将在几十年后得以恢复。不过这种恢复也许会很缓慢，因为臭氧层的恢复不仅与含氯氟利昂和哈龙等的存在有关，而且还显著地受到温室气体的影响。

2. 酸雨

未污染的天然雨水的理论pH为5.6，这是由大气中存在 CO_2 溶于水的平衡造成的，因此，一般将pH低于5.6的降水，称为酸雨。酸雨的形成是一个复杂的大气化学和物理过程，主要是由大气中的 SO_2、NO_x 造成的。酸雨中含有多种无机酸，90%以上是 H_2SO_4 和 HNO_3。在以石油为主要燃料的发达国家中，酸雨中 H_2SO_4 与 HNO_3 的比例一般为2∶1，我国以烧煤为主，酸雨中二者之比能达到10∶1，这种酸雨称为硫酸型酸雨。

全球酸雨区分布甚广，且受酸雨影响的范围日渐扩大。目前，全球已形成三

大酸雨区。我国是世界三大酸雨区之一，覆盖四川、贵州、广东、广西、湖南、湖北、江西、浙江、江苏和青岛等省市部分地区，面积达200多万平方千米。我国酸雨区面积扩大之快、降水酸化率之高，在世界上是罕见的，其中最严重的是以重庆、贵阳为中心的西南地区，其次是两广地区。重庆是我国有名的雾都，又是酸雨污染严重的城市，1993年重庆市酸雨率为80%，全年酸雨pH平均值4.38，最低值2.8。世界上另两个酸雨区是以德、法、英等国为中心，波及大半个欧洲的北欧酸雨区和包括美国和加拿大在内的北美酸雨区，总面积大约1 000多万平方千米。

酸雨给地球生态环境、人类社会经济和人民生活都带来了严重的影响和破坏。在酸雨多发区，酸雨造成的破坏比比皆是，触目惊心。1997年11月，酸雾、酸雪、酸雨在短短20天中相继袭击济南，创下了中国环保史上罕见的"纪录"。人们感到呼吸不畅、口痒鼻塞、眼睛受刺激，医院处处人满为患。在瑞典，9万多个湖泊，已有2万多个遭到酸雨危害，4千多个成为无鱼湖。在挪威南部，1/5的湖没有鱼。美国和加拿大许多湖泊也成为死水，鱼类、浮游生物，甚至水草和藻类均一扫而光。在北美酸雨区，大片森林死于酸雨。在北欧酸雨区，德、法、瑞典、丹麦等国有700多万公顷森林正在衰亡。我国四川、广西等省有10多万公顷森林也正在衰亡，近十年来，四川名胜峨嵋山的冷杉林成片死亡，特别是金顶附近600余亩林地全是光秃秃的，树木几乎全部死绝。世界上许多古建筑和石雕艺术品也遭到酸雨的腐蚀损坏，如我国的乐山大佛、加拿大的议会大厦等。最近发现，北京卢沟桥的石狮和附近的石碑，五塔寺的金刚宝塔等也因遭到酸雨的侵蚀而严重损坏。

3. 汽车尾气与光化学烟雾

汽车发动机排放的尾气已成为城市大气污染的主要来源。不同的发动机，尾气成分不同，污染也不同。汽油发动机排放的尾气中含有碳氢化合物、氮氧化合物、一氧化碳、二氧化碳、醛类、乙炔等80多种物质，其中烯烃类碳氢化合物、二氧化氮和3,4-苯并芘等对人体危害很大。如果汽油中加抗爆剂四乙基铅，则尾气中还含有铅化合物。柴油发动机排出的尾气是柴油在高温、高压下燃烧时产生的各种成分的混合体，主要成分为氮氧化物、碳氢氧化合物（甲醇、甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛、丁醛、丙酮、酚等）、低碳氢化合物、二氧化硫、三氧化硫、一氧化碳、二氧化碳、各种杂环、芳香烃类化合物及油烟。其中氮氧化物、一氧化碳、醛类、油烟的毒性大，浓度高，是柴油发动机的尾气中主要有害物质；油烟中除油雾、碳粒外，还含有一些高沸点的杂环、芳烃类化合物以及3,4-苯并芘等致癌污染物。

为了降低汽车尾气的危害，世界各国对尾气中氮氧化物（NO_x）、碳氢化合物（HC）和一氧化碳（CO）等有害气体的排放含量制订了一系列严格的标准。

2005年年底欧洲对汽车排放实施欧Ⅳ排放标准，汽油车排放标准为：HC为 $0.46\ g\cdot km^{-1}$，CO为 $1.5\ g\cdot km^{-1}$，NO_x 为 $3.5\ g\cdot km^{-1}$；柴油车排放标准为：HC＋NO_x 为 $0.3\ g\cdot km^{-1}$，CO为 $0.5\ g\cdot km^{-1}$。中国对汽车尾气排放的要求也日趋严格，国家环保总局公布了相当于欧Ⅳ排放标准的国Ⅳ排放标准。2008年在北京开始实施新的国Ⅳ排放标准，并将陆续在全国推广。为了消除汽车尾气对环境的危害，达到日益严格的排放标准(欧洲正在制定欧Ⅴ和欧Ⅵ排放标准)，国内外科技工作者都对汽车尾气的治理进行了深入的探索。

20世纪70年代，欧美等国家就进行了汽车尾气催化反应器的研制。起初采用的催化剂主要是针对CO和HC的氧化型催化剂，对 NO_x 则采用机内控制、废气再循环、推迟点火等办法来处理。随后更严格的排放法规要求催化剂不仅能氧化CO和HC，同时也能还原 NO_x。现在通常采用三效氧化法来实现这一目标。目前，这种方法在我国也得到广泛应用。三效催化剂是使用贵金属铂、钯和铑的组合催化剂，能同时对CO、HC和 NO_x 的转化起催化作用。三效催化的原理是利用铂催化CO和HC氧化为 CO_2 和 H_2O，利用钯和铑催化 NO_x 还原为氮气和氧气。在三效催化剂研究方面，含稀土钙钛矿型催化剂的研究是近年来的一个热门课题。我国是稀土大国，稀土储量居世界首位，用稀土钙钛矿型催化剂来替代贵金属催化剂具有很大的潜力，我国科研人员在这方面表现出了极大的兴趣。

与汽车尾气排放密切相关的是光化学烟雾现象。这种空气污染现象1946年首次出现在美国滨海城市加利福尼亚州的洛杉矶市，因此也称洛杉矶烟雾。当时其直接受害人数达几百人。这种烟雾有时呈紫色或黄褐色，能见度低，并具有特殊的刺激性气味，使人眼睛红肿流泪，刺激黏膜和呼吸道，并可诱发其他疾病。烟雾还具有强氧化性，能造成橡胶开裂、植物叶片变黄、金属腐蚀等。20世纪50年代以后，随着汽车数量的猛增和石油化工的发展，光化学烟雾在世界各地不断出现，如日本、加拿大、德国、澳大利亚、荷兰等国家的一些大城市就多次出现，我国的兰州市西固石油化工地区也发生过光化学烟雾。

在洛杉矶首次发生烟雾事件十多年以后，美国科学家于1958年终于确认光化学烟雾是由于在太阳辐射和低湿度逆温气象作用下，汽车排出的 NO_x 和HC发生了光化学反应造成的，于是美国加州政府在当年就制定了汽车尾气排放浓度限制的标准，规定从1963年即开始执行。此后，汽车尾气的排放标准逐年加以强化。由于加州政府的极大重视，目前加州的汽车尾气控制标准已成为世界上要求最严格的标准。

一般认为，光化学烟雾的形成机理包括如下两个化学过程：

① 氮氧化物在光化学作用下生成活泼原子氧、自由基、O_3 等：

$$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O$$

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

$$HONO \xrightarrow{h\nu} HO\cdot + NO$$

产生的 O_3 可把 NO 氧化成 NO_2：

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

② 大气中碳氢化合物被 HO· 自由基、原子氧 O 和臭氧 O_3 所氧化，产生醛、酮、醇及酸等有机物以及中间产物 $RO_2\cdot$、$HO_2\cdot$、RCO· 等自由基，某些自由基可使 NO 快速转变为 NO_2 或使 O_2 变成过氧基，如

$$RCO_2\cdot + NO \longrightarrow NO_2 + RCO\cdot$$

$$RCO\cdot + O_2 \longrightarrow RCO_3\cdot\ (R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}O\cdot)$$

生成的酮、醛等产物很容易凝聚为烟雾，影响大气的能见度。生成的刺激眼睛的物质，如过氧化硝基乙酰(PAN)，它是由 NO_2 与过氧基反应形成的。

$$CH_3CO_3\cdot + NO_2 \longrightarrow \underset{\text{过氧化硝基乙酰}}{CH_3CO_3NO_2}$$

4. 温室效应与全球气候变暖

太阳光照射地球表面，使地球表面变暖，地面再将获得的能量以红外线的形式辐射回太空。大气层中的水汽、CO_2 等允许太阳光自由通过(吸收很少)，但却能强烈地吸收来自地球表面辐射回太空的红外线，并随后将吸收的能量以相同的波长发射出去，其中一部分又返回了地面。这样地球表面就从太阳辐射中获得了相对较多的热量，以维持地球表面的温度，这就是大气的温室效应。能产生温室效应的气体被称温室气体。显然大气中 CO_2 等温室气体的增加，会加剧大气的温室效应，使地球平均气温呈逐渐上升的趋势。

研究表明，有 6 种气体对于大气的温室效应的增加贡献巨大，它们分别是 CO_2、CH_4、N_2O、氢氟碳化合物(HFCs)、全氟烃(PFCs)、SF_6。其中，CO_2 的贡献最大，占到 55%。

关于全球变暖的根本原因，多数科学家认为是人为因素造成的。由于在不合理的工农业生产过程中过度消耗了化石燃料，大规模砍伐、开垦及对大量自然生态系统的破坏，致使海洋和植物等自然生态系统没有能力全部吸收这些超量产生的气体，造成 CO_2 等温室气体大量增加，如 CO_2、CH_4 和 N_2O 的大气浓度

分别比工业化以前增加了大约26%、148%和8%。

全球变暖将会导致严重的环境问题。科学家们推测如果全球每年向大气中排放的CO_2保持在目前的水平，那么到2100年，地球表面平均气温将比1860年高出4℃，而陆地气温将上升8℃，届时由于两极冰山融化而使海平面升高，将淹没沿海一些城市及岛屿，陆地则由于水分蒸发而加速沙漠化。

1992年联合国在里约热内卢召开的世界环境与发展大会上，提出将大气中温室气体的浓度稳定在不至于危及人与地球关系的正常水平上。1997年12月在日本京都举行的联合国气候变化框架公约缔约方第三次大会上，通过了《京都议定书》，规定工业化国家到2008年，最迟到2012年，温室气体的排放总量必须比1990年减少5.2%。这一目标的实施意味着到2010年时，全球温室气体的实际排放量将比没有控制的情况下减少30%。

不过，值得一提的是，有关全球气候变暖的根本原因目前还存在争议。一种观点认为，目前地球温度升高完全是由于太阳射线能量的长期变化造成的。宇宙射线随太阳周期发生变化，并与太阳风相互作用。太阳风直接影响地球上空云层的形成，从而对气候产生影响。此外，有人还提出，生物圈有着巨大的吸收和储存CO_2的能力，仅海洋就可以吸收和储存至少20万亿吨的CO_2，而人类每年排放的CO_2不到百亿吨，因此对温室效应会引起地球表面气温上升的问题无需"杞人忧天"。不管对温室效应的争论如何，绿化植树、保护森林、禁止滥伐森林、减少矿物燃料的使用量，特别是有效地控制人口的增长以维持碳循环平衡的主张，则是毋庸置疑的。

11.3 水体污染及其防治

水是宝贵的自然资源，是人类生活、动植物生长、工农业生产所必需的物质，可以说没有水就没有生命。

自然界的水资源极其丰富。据科学家估计，地球上天然水的总量约有$1.39\times10^{18}\ m^3$，其中参与全球水循环，逐年在陆地上可以得到恢复和更新的淡水资源的数量却很有限，估计约有$1.20\times10^{14}\ m^3$，还不到全球总储水量的万分之一。所以水资源并不如人们所想像的那样，取之不尽，用之不竭。目前的实际情况是，一方面工农业生产对水的需求量迅速增加，另一方面工业废水、生活污水等的排放又使许多水源受到污染，可以利用的水量急剧下降，地区性缺水愈来愈严重。据不完全统计，全世界已有100多个国家缺水，而我国有200多个城市缺水，有40多个城市被列为水荒城市。不仅如此，我国的水污染也非常严重，截止到1995年，全国工业中仍有45%废水排放不达标。因此讨论认识水的污染以及它造成的危害，从而有效地开展水体保护和废水处理的意义十分重大。

11.3.1 水体的概念

水体一般是河流、湖泊、沼泽、水库、地下水、冰川、海洋等“地表贮水体”的总称。水体不仅包括水，而且也包括水中的悬浮物、底泥及水生生物等。从自然地理的角度看，水体是指地表被水覆盖的自然综合体。

“水”和“水体”的概念是不同的，例如重金属污染物易从水中转移到底泥中，水中重金属含量一般都不高，若着眼于水，似乎未受污染，但从水体来看，可能已受到严重污染。水体成为长期的次生污染源。

研究水体，主要是研究水污染，同时也研究底质（底泥）和水生生物体的污染。一般来讲，所谓水污染是指排入水体的污染物使该物质在水体中的含量超过了水体的本底含量和水体的自净能力，从而破坏了水体原有的用途。

11.3.2 水体的污染

水体污染主要分为自然污染和人为污染两类。两者相比，后者是主要的。在现代工业出现之前，水体污染的主要因素是自然污染，如特殊的地质条件使某些地区水域中某种化学元素富集；火山爆发的灰尘和干旱地区的风沙随雨雪降落在水体中等。人为污染主要是由人类的生产和生活造成的，这种污染有时是由偶然事故引起，更多的是由于未经控制而任意排放出的工业废水、城市生活污水、农业和畜牧场污水造成的。盲目使用的农药、化肥、工业废渣、生活垃圾直接倾倒入水，或者堆放在陆地的垃圾经雨水冲刷而流入水体，石油工业的发展和交通运输所造成的油类环境污染……如此种种，同样是造成水体污染的人为因素。

引起天然水体污染的物质，称为水体污染物。水体污染物种类繁多，大致分成无毒无机物、有毒无机物、无毒有机物和有毒有机物四大类。

无毒无机物：一般为无机盐、氮、磷等植物营养物质。

有毒无机物：汞、镉、铅、铬等重金属及氰化物、氟化物等。

无毒有机物：糖类、脂肪、蛋白质等。

有毒有机物：苯、酚、多环芳香烃、酞酸酯、二噁英、多氯联苯、有机农药等。

下面对影响水体水质的主要污染物作简单介绍：

1. 固体悬浮物质

在污染水体中的固体悬浮物质是一些大小不等的难溶性细微颗粒物质，它直接影响水的清澈程度，是水污染的外观指标之一。

在天然污染的浑浊水源中，污染物质大部分是泥沙，一般经过简单处理就可作为生活和工业用水。但由工业废物和城市污水引起的浑浊水体常含有大量的有害物质，必须经过严格的处理、净化才能作为饮用水源。需要指出的是，固体悬浮颗粒还会吸附水中某些有毒物质，随波逐流，扩大污染。

2. 酸、碱、盐等无机污染物

冶金、金属加工酸洗工序、人造纤维、造纸等工业废水是水体酸污染的重要来源，造纸、制碱、制革、炼油、化纤等工业废水是碱污染的重要来源。水体遭到酸碱污染（pH 小于 6.5 或大于 8.5），将使水体自净能力受到影响，水生生物的生长受到阻碍，水下设备和船舶受到腐蚀。

酸碱污染不仅会改变水体的 pH，而且会增加水中的无机盐类和水的硬度。

氟化物和氰化物是无机盐污染物中两种主要的有毒物，其中氰化物的毒性更大，饮用含氰化物的污水，会使人畜呼吸困难、全身细胞缺氧而窒息死亡。

3. 重金属污染

污染水体的重金属有 Hg、Cd、Pb、Cr、V、Co、Cu 等，以 Hg 的毒性最大，Cd 次之，Pb、Cr 也有相当的毒性。此外，非金属 As 的毒性与重金属的毒性相似，所以常常放在一起讨论。

水中的重金属污染物来源十分广泛，最主要的是工矿业排放的废物和废水。这些污染物数量大、分布广，受污染区域也大，危害比较严重，是水体污染的重点防治对象。

重金属和有机物不同，它在水中非常稳定，不会被微生物降解。水中的重金属污染物会通过食物链在生物体中富集，或者被悬浮物吸附而沉入水底淤泥中。无机汞通过微生物作用可转变成毒性更高的有机汞（如甲基汞等）。上述重金属通过食物链或饮水进入人体，然后在身体的某一部位或特定器官积蓄，会给人们的健康造成极大的危害。

20 世纪 50 年代，日本水俣市出现了水俣病，经过长时期的调查，证明该病是由于含汞废水污染所造成的中枢神经中毒症。据日本有关资料报道，截至 1979 年 1 月，水俣湾地区被确认受害人数为 1 004 人，死亡人数达 206 人。

水中镉的存在形态是 Cd^{2+}，镉所引起的骨痛病更是令人望而生畏。中毒者骨骼变脆，甚至咳嗽一声也会肋骨断裂。它还能损害肾和肝，并引起肺的病变。近来研究表明，它还有致畸、致癌作用，有人认为这是由于人体中的微量元素锌被镉置换的结果。

废水中的铬可以 Cr(Ⅲ)、Cr(Ⅵ)两种价态存在，铬的毒性主要来自Cr(Ⅵ)。Cr(Ⅵ)以铬酸根离子（CrO_4^{2-}）或重铬酸根离子（$Cr_2O_7^{2-}$）的形态存在于水中。Cr(Ⅵ)的毒性已为人们所熟知，轻则使人产生皮炎和湿疹，重则累及肝肾，危及生命。三价铬 Cr^{3+} 被认为是人体中必需的微量元素，但水中过量的 Cr(Ⅲ)也会引起毒害。此外，水体中的一些金属离子如 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{3+} 和 Mn^{2+} 等，它们虽然是人体营养必需的微量元素，但若过量对人体也会引起毒害。

4. 有机污染物

（1）耗氧有机物　造纸、食品工业废水和城市生活污水含有丰富的营养元

素，其中有蛋白质、脂肪、糖类、木质素等有机物。它们在水中被分解时，将消耗水中的溶解氧，所以通常称这些有机物为耗氧化合物。水被它们污染的程度常用溶解氧(DO)、生化需氧量(BOD)、化学耗氧量(COD)、总耗氧量(TOD)和总有机碳(TOC)等指标来衡量。

天然水体中溶解氧的浓度一般为 5～10 $mg \cdot L^{-1}$，耗氧有机物排入水体后，使水中溶解氧浓度急剧下降。当溶解氧浓度低于 5 $mg \cdot L^{-1}$时就不能作饮用水源；若低至 1 $mg \cdot L^{-1}$，大部鱼类会窒息死亡；如果水中溶解氧消耗殆尽，有机物又被厌氧微生物分解，即发生腐败现象，结果产生甲烷、硫化氢、氨等恶臭气体，使水体发臭，水质严重下降。

耗氧有机物对水体的污染程度可用好氧微生物分解时的耗氧量即生化需氧量(BOD)来表示。水体中 BOD 值愈大，溶解氧消耗愈多，水质愈差。

有机废物中的亚硫酸盐、亚硝酸盐和硫化物等在一天内可被氧化完成，烃的氧化需 7～8 天才能完成。因此，水质标准一般采用在 20 ℃下分解 5 天所需的氧量 BOD_5 表示，它通常是生化需氧总量 $BOD_{总}$ 的 70%左右。

例 11.1 在一般情况下，微生物分解 1 mol 有机物(假设其分子式为 $C_6H_{10}O_5$)要消耗 6 mol氧气，分解反应式如下：

$$C_6H_{10}O_5 + 6O_2 = 6CO_2 + 5H_2O$$

如果水中含该有机物 0.010 $g \cdot L^{-1}$，求此有机物全部分解的耗氧量。

解 $C_6H_{10}O_5$ 相对分子质量为 162，则

$$0.010\ g \cdot L^{-1} \times \frac{32 \times 6}{162} = 0.012\ g \cdot L^{-1}$$

即每升这样的水能耗氧 0.012 g 。

水中氧的饱和浓度为 0.009 17 $g \cdot L^{-1}$，显然，该有机物的存在将会使水体发生腐败现象。

化学需氧量(COD)是用强氧化剂(如 $K_2Cr_2O_7$，$KMnO_4$)在一定条件下氧化水中有机污染物和还原性物质的需氧量。COD 的测定方法简便，需时不多，但结果偏高，这是因为氧化还原性物质也需要消耗氧。

为了弥补上述不足，又提出了总需氧量和总有机碳量。有机物中除含有碳外，还含有氢、氮、硫等元素。有机物全部燃烧生成水、二氧化碳等物质时所需的氧叫总需氧量(TOD)。由二氧化碳的生成量，可以求得有机物含碳总量(即总有机碳 TOC)。

(2) 水中优先控制有机污染物　污染物品种繁多，不可能对每一种污染物都制定控制标准，因而提出在众多污染物中筛选出潜在危险大的作为优先研究和控制对象，称之为优先控制污染物。优先控制污染物绝大多数是一些有机污染物，我国提出的水中优先控制污染物，共有 14 类，68 种，其中优先控制有机污

染物12类,58种,占总数的85%,包括10种卤代(烷、烯)烃类,6种苯系物,4种氯代苯类,1种多氯联苯,7种酚类,6种硝基苯,4种苯胺,7种多环芳烃,3种酞酸酯,8种农药、1种丙烯腈和2种亚硝胺。其他有毒污染物2类:氰化物1种,重金属及其化合物9种。

(3) 持久性有机污染物 持久性有机污染物是指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,能够在大气环境中长距离迁移并能沉积回地球,对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物。它的性质十分稳定,难于降解。大多数持久性有机污染物不仅具有“三致”(致癌、致畸、致突变)效应和遗传毒性,或者干扰人体内分泌系统引起“雌性化”的特性,而且能在全球范围包括水环境在内的各种环境介质(大气、江河、海洋、底泥、土壤等)以及动植物组织器官和人体中存在。持久性有机污染物的问题已经引起各国政府、学术界、工业界和公众的广泛关注,成为一个新的全球性环境问题。

2001年在瑞典首都斯德哥尔摩通过了本世纪第一个环境条约,该公约的主要内容为控制包括12类持久性有机污染物的生产、进口、出口、处置和使用。具体包括8类农药(艾氏剂、氯丹、狄氏剂、DDT、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵和毒杀芬),2类工业化合物(六氯苯及多氯联苯),以及2类工业生产过程产生的危险副产品(二噁英和呋喃)。包括我国在内的110个国家已加入到对持久性有机污染物质的限制行列。

5. 水体的“富营养化”

在人类活动集中的内湾和沿岸海域,最容易发生富营养化问题。通常认为这是由磷和氮化合物过多排入水体后引起的二次污染现象,主要表现为水体中藻类大量繁殖,而严重影响水质。

在水流相对静止的湖泊等发生的此类污染现象称为水华,在水流相对平缓的海湾等发生的此类污染现象称为赤潮。例如频发水华的太湖在每年夏天都出现蓝藻疯长的情景,1999年7月份每升湖水含藻达7000万个,而正常情况下应少于100万个。发生赤潮,受害最严重的是近海养殖业。近年来赤潮现象频繁发生,仅1998年,我国海域监测到的赤潮就有22起。其中,南海10起,主要发生在珠江口、大亚湾、深圳西部和阳江海域;东海5起,主要发生在长江口、杭州湾和嵊泗海域;渤海和黄海7起,主要发生在烟台海域和辽东湾、渤海湾和莱州湾。

在适宜的光照、温度、pH和具备充分的营养物质的条件下,天然水体中藻类进行光合作用,合成本身的原生质,其总反应式可写为:

$$106CO_2 + 16NO_3^- + HPO_4^{2-} + 122H_2O + 18H^+ + \text{能量} + \text{微量元素} \longrightarrow C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1 + 138O_2$$

从反应式可以看出，在藻类繁殖所需要的各种成分中磷和氮必不可少，所以在某些条件下藻类繁殖的程度决定于水体中这两种成分的含量。防止水体的富营养化，控制磷和氮的排放有重要意义。

藻类本身会使水道阻塞，鱼类生存空间缩小；使水体生色，透明度降低；其分泌物又能引起异味、水臭，使水处理困难加大；更重要的是富营养化还可能破坏水体中生态系统原有的平衡。富营养化发生后，将先引起水底有机物消耗速度超过其生长速度，使其处于腐化污染状态，并逐渐向上层扩展，在严重时可使一部分水体区域完全变为腐化区。这样，由富营养化而引起的有机体大量生长的结果，倒过来会走向其反面，藻类、植物及水生生物、鱼类趋于衰亡以至绝迹。这些现象可能周期性地交替出现，一些湖泊、水库的沉积就是由此造成的。

显然，水体富营养化与农田施用大量化肥（未被植物吸收的部分超过50%～70%）以及生活污水、粪便、大量的含磷洗涤剂等流入水体有关。

6. 热污染

工厂排出的冷却水是水体热污染源。据统计，通常以煤或燃油作为燃料的热电厂，只有三分之一的热量转变成为电能，大约三分之二的热量随冷却水流走或排入大气而白白浪费掉。热电厂冷却用水约占全部用水量的40%，因此存在大面积的热污染。核电站也有约75%的热量进入冷却水中。

热污染引起水温升高，水中溶解氧含量降低，使某些水中生物死亡或者影响水生生物的生长。若能综合利用热能，化害为利，则贻惠不浅。

11.3.3 水污染的防治

水体污染主要是由于工业废水和生活污水的任意排放引起的。因此，要控制或进一步消除水污染，必须从控制废水的排放着手。

工业废水种类繁多，成分复杂，排放量大。在制订企业规划时就应考虑节水、节能、回收利用等，设法消除水中的有害物质，重复利用废水、余热。力求不排或少排废水，必须排放时，要适当处理，在达到国家规定的排放标准时再行排放。

污水处理和利用的方法很多，一般可归纳为物理法、化学法和生物法。各种方法都有其特点和适用条件，往往需要综合考虑，配合使用。

1. 物理法

主要是利用物理作用分出废水中呈悬浮态的污染物质，在处理过程中不改变其化学性质。最常用的方法有沉淀法、过滤法、离心法、蒸发结晶法、浮选（气浮）法等。

近年来反渗透膜技术发展很快，该法是在一定压力下使水分子通过特殊的半透膜（膜材料有醋酸纤维素、磺化聚苯醚等），溶质被截留，废水被浓缩，而被压

过半透膜的水就是处理过的水，操作压力一般为 30～50 $kg \cdot cm^{-2}$，每天通过每平方米半透膜的水量从几十升到几百升。目前此法多用于海水淡化、重金属废水处理等方面，处理效率达 90%以上。

另外，吸附、萃取、电渗析、微滤、超滤、纳滤技术等也是处理废水的有效方法，这里就不再赘述了。

2. 化学法

化学处理法主要是利用废水中所含的溶解物质或胶体物质与其他物质发生化学反应而从废水中除去有害物质的方法。最常用的方法有中和法、氧化还原法、电解法、沉淀法、化学凝聚法、离子交换法等。

(1) 中和法　此法是通过调节废水的 pH 来消除污染。酸性废水可采用石灰、石灰石、电石渣等来中和；碱性废水可以通过烟道气（含 CO_2、SO_2 等酸性氧化物气体）来中和。另外，对于水中重金属离子，中和法（如凝聚法）也是一种有效的方法，即可以调节水的 pH 使之生成难溶的氢氧化物沉淀而除去。

(2) 化学凝聚法（又称混凝法）

[演示实验] 污水变清

分别取洗煤水或阴沟污水 200 mL 放入两只烧杯中，向其中一只加入 1%的混凝剂聚丙烯酰胺或聚合硫酸铁，用玻璃棒搅拌片刻，加入混凝剂的污水迅速分层澄清。这说明什么呢？

在天然水及各种废水中，都含有数量不同的悬浮物质，一般来说其中大多数都可通过自然沉淀的方法除去，但形成胶体的细小颗粒物不能用此方法，因此，影响水质透明度的因素主要是水中的一些胶体颗粒物。向污水中投入混凝剂，可以使污水中难以沉淀的胶体颗粒迅速脱稳而相互聚合，增大到自然沉淀的程度，这种方法称为混凝，是水处理的一种重要方法。早期用的混凝剂主要有硫酸铝、明矾、硫酸亚铁、三氯化铁、聚合氯化铝等，考虑到铝盐的生物毒性，目前应用较多的主要有聚合硫酸铁和聚丙烯酰胺等。

(3) 沉淀法　除自然沉淀法外，加入沉淀剂形成沉淀也是一种常用的污水处理方法。如在含铬废水中加入 $BaCl_2$ 或 $BaCO_3$，使之形成 $BaCrO_4$ 沉淀，反应为：

$$2BaCO_3 + H_2Cr_2O_7 = 2BaCrO_4\downarrow + H_2O + 2CO_2\uparrow$$

(4) 氧化还原法　此法是在废水中投加氧化剂或还原剂，利用氧化还原反应，使水中有毒物质转化为无毒或毒性小的物质，从而消除污染的一种方法。常用的氧化剂有空气、漂白粉、氯气等；常用的还原剂有铁屑、硫酸亚铁、二氧化硫等。氧化法多用于处理含酚、氰、硫等的废水；还原法多用于处理含铬、汞的废水。例如，处理含氰废水时用漂白粉，反应为：

$$Ca(ClO)_2+2H_2O \longrightarrow 2HClO+Ca(OH)_2$$

$$2NaCN+Ca(OH)_2+2HClO \longrightarrow 2NaCNO+CaCl_2+2H_2O$$

$$2NaCNO+2HClO \longrightarrow 2CO_2\uparrow+N_2\uparrow+H_2\uparrow+2NaCl$$

又如投加硫酸亚铁处理镀铬废水，其反应为：

$$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$$

然后再用中和法处理 Cr^{3+}，使之生成 $Cr(OH)_3$ 沉淀而除去。

(5) 离子交换法　在污水处理中使用离子交换法可以回收有价值的金属。污水经离子交换法处理后，水质纯净，离子交换树脂可以重复使用。

3. 生物法

在自然环境(土壤和水体)中，存在着大量的微生物，它们具有氧化分解有机物并将其转化为无机物的能力。水的生物处理法就是在人工创造的有利于微生物生命活动的环境中，使微生物大量繁殖，让微生物氧化分解有机物。它主要用于除去污水中溶解的胶体性有机物，降低水中氮、磷等营养物含量。水的生物学处理方法很多。根据在微生物处理过程中是否有氧参与，可以将生物水处理分为好氧和厌氧处理两大类，分别利用好氧微生物和厌氧微生物分解有机物。若根据微生物学处理工艺过程的不同，又可将生物水处理分为悬浮生长处理法和附着生长处理法两大类。悬浮生长处理法是使微生物群体在处理设备内呈悬浮状态生长，并与污水接触使之净化的方法；附着生长处理法是使微生物附着在某些惰性介质上呈膜状生长，污水通过膜的表面得到净化的方法。每一大类微生物处理法又可以分为很多类，如好氧悬浮生长处理法又可分为活性污泥法、曝气氧化塘法、好氧消化法、高负荷氧化塘法等。上述方法各有优势，单用一种方法不可能把各种类型的污染物质都除净，在实际应用中可以根据废水的性质，选择几种方法联合组成系统以达到水处理的要求。生物化学处理方法具有投资省、运转费用低、处理效果好、操作简单等优点，近年来随着生物法水处理技术及相关技术的不断改进，该方法已成为城市生活污水和某些工业有机废水处理中的主力军。我国城市污水处理从活性污泥法起步，并逐渐转入多种物理、化学与生化相结合的方法。

以下通过好氧悬浮生长处理法中的活性污泥法处理城市生活污水工艺，说明微生物水处理的原理和方法。

向生活污水中不断地通入空气，维持水中足够的溶解氧，经过一段时间后，污水中即生成一种易于沉淀分离的、由大量繁殖的微生物构成的絮凝体，这种絮凝体即所谓的“活性污泥”。活性污泥法基本流程如图 11.2 所示，它的主要构筑物是曝气池和二次沉淀池，需处理的污水和回流活性污泥一起进入曝气池，成为悬浮混合液，沿曝气池通入压缩空气曝气，使污水和活性污泥充分混合接触，并

供给混合液足够的溶解氧，这时污水中的有机物被活性污泥中的好氧微生物群体分解，分解后的混合液进入二次沉淀池，使活性污泥与水澄清分离，其中部分活性污泥回流到曝气池，继续参与污水的净化过程，澄清水则溢流排放。由于在处理过程中活性污泥不断增长，部分剩余污泥将从系统中排出，以维持系统稳定。

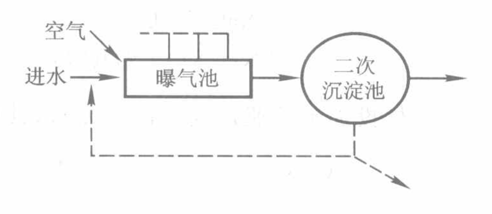


图 11.2 活性污泥法基本流程

11.4 清洁生产与绿色化学

11.4.1 清洁生产

在传统的工业生产过程中，由于原料的纯度、质量不同，以及生产工艺、技术、设备等条件的限制，使得原材料和能源不能被充分利用。那些浪费了的原材料和能源便会以废水、废气、废渣、废热、粉尘、放射物等有毒有害的形式进入环境，成为污染源 。这些污染源的排放，既造成资源、能源的巨大浪费，又破坏了自然环境中的生态平衡，给人们的健康和生命造成了危害。

为了减轻工业污染对生活环境和生态环境所造成的危害，人们采取了各种各样的方法，投入了大量的人力、物力和财力，对各种污染物，主要是“三废”(废气、废水、废渣)，进行了处理和处置，人们形象地称这种污染控制方法为“末端治理”或“先污染后治理”。这种以末端处理为主的污染治理在世界各国的污染控制方面，取得了相当的成效，对环境保护起到了积极的作用。它成功地控制了环境的恶化速度，如果没有它，今天的地球早已面目全非了。但是随着时间的推移，特别是工业化的迅速发展、人口的增长、自然资源的短缺，以及全球性的环境危机，使人们认识到“末端治理”的局限性和不足。首先，对处理设备投资大，运行费用高，将使企业生产成本上升，经济效益下降。据美国环保局统计，1990 年美国用于三废处理的费用高达 1 200 亿美元，占国民生产总值的 2.8%，成为国家的一个沉重负担。我国近几年来用于三废处理的费用虽然只占国民生产总值的 0.6%～0.7%，已使得大部分城市和企业不堪重负。其次，这种污染治理的方法，并未能从根本上遏制住环境的继续恶化，在处理过程中往往还存在着治理不彻底，污染物转移，即二次污染的问题。再次，“末端治理”未涉及资源的有效利用、节能、降耗等问题，不能制止自然资源的浪费，同时“末端治理”的方法也很难适应未来工业不排放污染物、少排放污染物的严格要求。针对种种污染治理方法的弊端，人们开始认识到，与其治理“末端”污染，不如开发替代产品，革新工

艺,优化系统配置,使污染降至最低,甚至是零排放。于是清洁生产的概念便应运而生。

清洁生产(cleaner production)这一概念最早由联合国发展规划署工业与环境行动中心(UNEP IE/PAC)提出,用以表征从产品生产到产品使用全过程的广义污染防治途径。清洁生产在不同的国家和地区曾有不同的提法,如少废无废工艺、无公害工艺、废料最少化、减废技术、清洁工艺、绿色工艺、生态工艺等。至 20 世纪 90 年代初,国际上逐渐统一称为清洁生产。清洁生产是将整体预防的环境战略应用于产品的设计、生产、服务全过程中,其目标是减少和消除污染、节能及降耗。减少和消除污染就是要在生产全过程中,减少、甚至消除废料和污染物的生成排放,促进工业产品生产和消费过程与环境相容,减少整个工业活动对人类和环境的危害,最终获得清洁产品;节能、降耗就是要通过资源的综合利用、短缺资源的代用、二次资源的利用,以及节能、省料、节水等,实现资源合理利用,减缓资源的耗竭。今天清洁生产已得到了国际社会的普遍响应,并成为一种环保潮流,被认为是环境战略由被动迎战转向主动出击的一个转折点。

20 世纪 90 年代初,我国政府批准的《中国环境与发展十大对策》中,明确提出实行可持续发展战略,并进一步强调推行清洁生产;在《中国 21 世纪议程》中,多次提到清洁生产的有关内容。今天清洁生产已是实现可持续发展战略的关键因素和必由之路,并成为许多国家的战略方针。

11.4.2 绿色化学

化学在保证和提高人类生活质量、保护自然环境以及增强化学工业的竞争力方面均起着关键作用。化学科学的研究成果和化学知识的应用,创造了无数的新产品,使我们在衣、食、住、行各个方面受益匪浅,化学药物对人们防病祛疾、延年益寿和高质量地享受生活起到了不可估量的作用。但是,随着化学品的大量生产和广泛应用,给人类原本和谐的生态环境带来的大量污水、烟尘、难以处置的废物和各种各样的毒物,又威胁着人们的健康。化学工业成了有害物质释放最多的工业。

这种情况引起了人们越来越多的关注。1990 年,美国国会通过了《污染预防法案》,明确提出了"污染预防"这一概念,要求杜绝污染源,指出最好的防止有毒化学物质危害的办法就是从一开始就不生产有毒物质和形成废弃物。这个法案推动了化学界为预防污染、保护环境作进一步的努力。此后,人们赋予这一新生事物不同的名称:环境无害化学(environmental benign chemistry)、清洁化学(clean chemistry)、原子经济学(atomic economy)和绿色化学(green chemistry)等。美国环保局率先在官方文件中正式采用"绿色化学"这个名称,以突出化学对环境的友好;1995 年 3 月 16 日,美国总统克林顿宣布设立"绿色化学挑战奖计划",以推动社会各界

进行化学污染预防和工业生态学研究，鼓励支持重大的创造性的科学技术突破，从根本上减少乃至杜绝化学污染源；随后美国科学基金会和美国国家环保局提供专门基金资助绿色化学的研究，并于同年10月30日设立"总统绿色化学挑战奖"这项在化学化工领域内唯一的总统奖，以表彰在该领域中有重大突破和成就的个人与单位。此后，英国、德国、荷兰、日本等国家也先后设立了相应的奖项或实施了有关绿色化学研究计划。由于上述原因，使得"绿色化学"这个名称广为传播。目前全世界比较发达的国家的许多行业都以浓厚的兴趣大力研究绿色化学课题。

一般认为，绿色化学，是利用化学的原理、方法来防止在化学产品设计、合成、加工、应用等全过程中使用和产生有毒有害物质，使所设计的化学产品或生产过程更加环境友好的一门科学，其目标是寻求能够充分利用原材料和能源，且在各个环节都洁净和无污染的反应途径和工艺。显然，绿色化学不同于环境化学。

从广义上说，绿色化学已成为一种理念，是人们应该倾力追求的目标。

1. 绿色化学防止污染的基本原则

绿色化学作为一门新的学科，尚有许多不成熟的地方。但经过10多年的研究与探索，该领域的先驱研究者已总结出了绿色化学的12条原则，这些原则主要体现了要充分关注环境的友好和安全、能源的节约、生产的安全性等问题，并已为国际化学界所公认。这12条原则是：

(1) 从源头上制止污染，而不是在末端治理污染；

(2) 合成方法应具有"原子经济"性，即尽最大可能使参加反应过程的原子进入最终产物；

(3) 在合成方法中尽量不使用和不产生对人类健康和环境有毒有害的物质；

(4) 设计具有高使用效益、低环境毒性的化学产品；

(5) 应尽可能避免使用溶剂、分离试剂等助剂，如不可避免，也要选用无毒无害的助剂；

(6) 合成方法必须考虑过程中能耗对成本与环境的影响，应设法降低能耗，生产过程应尽可能在常温常压下进行；

(7) 尽量采用可再生的原料，特别是用生物质代替石油和煤等矿物原料；

(8) 尽量减少副产品；

(9) 使用高选择性的催化剂；

(10) 化学产品在使用完后，应能降解成无害的物质并能进入自然生态循环；

(11) 发展适时分析技术以便监控有害物质的形成；

(12) 选择参加化学过程的物质，尽量减少发生意外事故的风险。

2. 原子经济反应

原子经济最早是由美国斯坦福大学特罗斯特(Trost)教授在1991年提出来的,即原料分子中究竟有百分之几的原子转化成了产物。绿色化学的主要特点是"原子经济性",即在获取新物质的转化过程中,既要将原料中的每一原子都转换成产品,充分利用资源,又不产生任何废物和副产品,实现废物的"零排放"。试比较下列两类反应:

$$A+B \longrightarrow C+D$$
$$A+B \longrightarrow C$$

A和B是反应中的原料(反应物),C是目标产物,D是副产物,显然后一反应达到了最好的原子经济性,原料分子中的原子百分之百地转化成了产物,不产生副产物或废物。

在工业生产中用丙烯氢甲酰化制丁醛、甲醇羰化制醋酸、齐格勒-纳塔聚合乙烯或丙烯、丁二烯和氢氰酸合成己二腈都是原子经济反应的典型例子。

3. 绿色化学的研究内容

一般说来,一个化学反应主要受四个方面的影响:① 原料或起始物的性质;② 试剂或合成路线的特点;③ 反应条件;④ 产物或目标分子的性质。由于这四个因素相互紧密联系,而且在一定条件下息息相关。因此,这四个方面的绿色化也就是绿色化学所研究的主要内容,如图11.3。

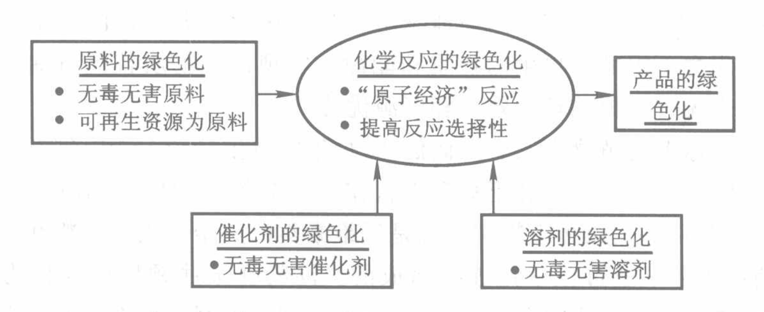


图11.3 绿色化学的研究内容

目前绿色化学的研究重点是:① 设计或重新设计对人类健康和环境更安全的化合物,这是绿色化学的关键部分;② 探求新的、更安全的、对环境更友好的化学合成路线和生产工艺,这可从研究、变换基本原料和起始化合物以及引入新试剂入手;③ 改善化学反应条件以降低对人类健康和环境的危害,减少废弃物的生产和排放。绿色化学着重于"更安全"这个概念,不仅针对人类的健康,还包括整个生命周期中对生态环境、动物、水生生物和植物的影响;而且除了直接影响之外,还要考虑间接影响,如转化产物或代谢物的毒性等。

4. 绿色化学研究实例

(1) 新化学反应过程的实现　美国蒙山度公司不用剧毒的氢氰酸、氨和甲醛为原料，从无毒无害的二乙醇胺出发，开发了催化脱氢生产氨基二乙酸钠的工艺，从而获得了1996年的美国总统绿色化学挑战奖中的变更合成路线奖；美国道化学公司用二氧化碳代替对生态环境有害的氟氯烃作苯乙烯塑料的发泡剂，因此获得美国总统绿色化学挑战奖中的改变溶剂/反应条件奖。在有机化学品的生产中，有许多化学流程正在改造研究和开发中，如以新型钛硅分子筛为催化剂，开发烃类的氧化反应；用过氧化氢氧化丙烯制环氧丙烷；用过氧化氢和氨氧化环己酮合成环己酮肟；用催化剂的晶格氧氧化邻二甲苯制苯酐等。但是多数化学合成过程，特别是精细化学品的合成过程，都具有较差的原子经济性，造成了资源与能源的浪费。

(2) 传统化学过程的改变　在烯烃烷基化反应生产乙苯和异丙苯过程中需要酸催化，过去用液体酸 HF 作催化剂，而现在可以用固体酸－分子筛催化剂，并配合固定床烷基化工艺，解决了环境污染问题；在异氰酸酯的生产过程中，过去一直用剧毒的光气为原料，而现在可以用二氧化碳和氨催化合成异氰酸酯，成为环境友好的化学工艺。

(3) 再生性资源和能源的利用　目前，绝大多数有机化学品的初始原料是煤和石油，其中以石油为主。石油属于非再生性资源，储量有限，同时在石油炼制过程中要消耗大量的能量，炼制和加工过程也会不可避免地产生污染。生物质是一种可以再生的天然资源，而地球上自然界中存在着大量的由植物提供的取之不尽、用之不竭的可再生的物质和能源。实现以生物质替代石油作化工原料，将会产生无可比拟的环境效益和资源优势。

目前，地球上的植物大约有2亿亿吨，每年的再生量约1640亿吨，主要是淀粉和植物纤维。玉米、小麦和土豆等粮食作物是淀粉类的代表，农业废物（例如玉米秆和麦草秆等）、森林废物和草类是纤维素类的典型代表。淀粉和纤维素都是由葡萄糖等分子通过化学键连接而成的。淀粉在某些领域已经作为化工原料，但是由于其主要用作粮食产品，因而应用受到了限制。世界上的绝大多数植物由纤维素组成，而纤维素是不能被人类直接消化吸收的。目前，除了造纸和当作燃料外，还远远没有对它加以开发利用。如何把纤维素转化成便宜的化学原料，是生物质代替煤和石油的关键。纤维素至今尚未能广泛用作化工原料与其特殊的化学结构有关。第一，纤维素多数以难以水解的结晶态存在；第二，纤维素紧密地与半纤维素和木质素连接在一起；第三，纤维素中葡萄糖单体之间是以 β-1,4 化学键连接的，它们比淀粉中的 α-1,4 键更难水解。

为了分解纤维素，目前已经探索出几种“爆破”技术来破坏它的结构。例如把含木质纤维素的材料放在高压蒸汽中，然后迅速降压；用稀酸、有机溶胶技

术和超临界萃取技术处理木质纤维素。当得到葡萄糖等小分子物质之后，就可以把它们转化成需要的有机化学制品，从而实现生物质替代石油作化工原料。图 11.4 给出了石油化学炼制与生物质炼制的流程图。美国得克萨斯 A&M 大学的向查波（M. Holtzapple）教授发展了一套用石灰和微生物等处理废生物质，将其转化成动物饲料、工业化学品和燃料的简单技术。它所用的废弃生物质包括城市固体废物、水污泥、粪肥及农作物残渣。这一转化不仅得到了有用的物质，而且减少了环境污染，节约了废物处理的费用，他本人也因此荣获了 1996 年的首届美国总统绿色化学挑战奖的学术奖。美国 Bioflne 公司发展了将废弃纤维素转化成乙酰丙酸的新技术，产率高达 70％～90％，原料可以是造纸废料、城市固体垃圾、废木材及农业残留物等。此项成果获得了 1999 年美国总统绿色化学挑战奖的小企业奖。

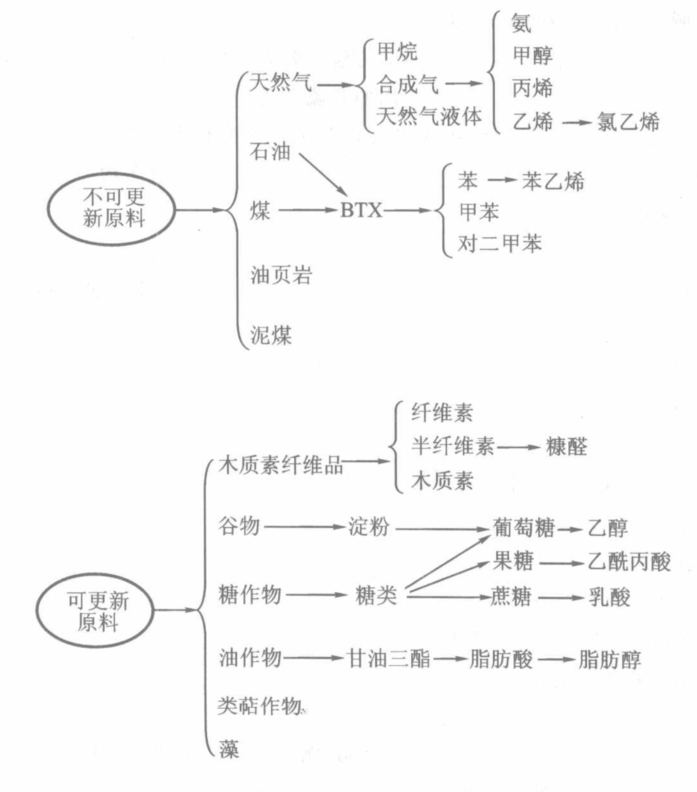


图 11.4 石油化学炼制与生物质炼制流程示意图

思考题与习题

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

(1) 大气中悬浮颗粒物，尤其是飘尘，是大气中危害最久、最严重的一种污染物。

(2) 汽车尾气中排放的 NO_x 主要是由石油中氮化物燃烧所致。

(3) 家用煤气泄露后会有特殊的臭味，这是由于煤气中的 CO 气味所致。

(4) 氟利昂之所以能破坏臭氧层，是由于氟利昂中含有氟原子。

(5) 通常把 pH<7 的雨水称为酸雨。

(6) 为控制汽车尾气污染的发生，许多国家和地区都制定了严格的汽车尾气排放标准，目前世界上排放标准要求最为严格的是欧洲标准。

2. 填充题：

(1) 在汽车尾气净化中，普遍采用了三效催化剂，三效催化剂通常采用____________为组合的催化剂，它能同时对______________________三种组分起催化作用。

(2) 烟气脱硫方法分为两类，一类是__________，另一类是__________。

(3) 国内外采用的控制 SO_2 污染物排放方法主要有三种，一是_______，一是_______，一是_______。其中目前世界上大规模应用的脱硫方式是_______。

(4) 根据大气的物理性质、化学组成以及相对于地面的垂直分布特性，可将大气分成五个层次，自下而上分别是__________________________。距地面约_____ km 间的层区臭氧浓度较大，又称臭氧层。

(5) 环境污染的污染源或污染物主要来自______________________三方面。

(6) 绿色化学的目标是______________________，国际化学界公认的绿色化学防止污染的基本原则共有_______条。

3. 区别下列概念：

(1) 大气与空气

(2) 水与水体

(3) 化学需氧量(COD)与生化需氧量(BOD)

(4) 生态平衡与环境自净

(5) 绿色化学与清洁生产

(6) 环境问题与环境污染

4. 说明下述情况可能产生的结果：

(1) 空气中颗粒物质浓度增加。

(2) 降低高层大气中 O_3 分子浓度。

(3) 用氧化物矿而不是从硫化物矿提炼金属(例如用 ZnO 代替 ZnS)。

(4) 发电厂由燃煤改为使用天然气。

5. 解释下列现象：

(1) 空气中硫的氧化物使大理石雕像遭到破坏。

(2) 在污水中加入聚丙烯酰胺或聚合硫酸铁，能使污水迅速分层澄清。

6. 一氧化碳进入人体内，能与血液中的血红蛋白化合生成配合物

$$CO(g)+血红蛋白\cdot O_2(l) \rightleftharpoons O_2+血红蛋白\cdot CO(l)$$

其平衡常数为 210，根据空气中氧气浓度 $8.2\times10^{-3}\,mol\cdot L^{-1}$，计算当血液中有 10%（质量分数）的血红蛋白转化为羰基配合物时，CO 浓度为多少（$mol\cdot L^{-1}$）？

7. 假定空气与尿素反应为

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+4O_2 = CO_2+2NO_3^-+2H^++H_2O$$

计算 100 L 含 1 g 尿素的水的 $BOD_{总}$（以 $mg\cdot L^{-1}$表示）。

8. 工业废水的排放标准规定 Cd^{2+} 降到 0.10 $mg\cdot L^{-1}$ 以下即可排放。若用加消石灰中和沉淀法除去 Cd^{2+}，按理论值计算，废水溶液中 pH 至少应为多少？$Mg(OH)_2$ 被认为是替代消石灰的绿色水处理剂，若采用 $Mg(OH)_2$ 替代消石灰处理 Cd^{2+}，欲使 5 $mg\cdot L^{-1}$ Cd^{2+} 达到工业废水的排放标准，每升废水至少加入多少克 $Mg(OH)_2$？

9. 某种类型的煤含硫为 3.0%（质量分数），问：

(1) 燃烧 100 g 该种煤，将产生多少克二氧化硫？

(2) 在 298 K 与 100kPa 下，将产生多少体积的 SO_2？

(3) 如采用 1.00m^3 空气燃烧这部分煤，烟道气中 SO_2 的浓度为多少？

10. 1998 年我国产煤近 14×10^8 吨，若平均含硫量为 1.5%，燃烧后有 60%（均为质量分数）的硫以 SO_2 形式排放入大气，试估算排放到大气中的 SO_2 总量是多少？

11. 某城市有 600 万人口，日产垃圾约 1 万吨，其组成大致如下（均为质量分数）：纸布 6.69%，硬废物（如水泥、砖瓦、沙石）8.54%，塑料制品 6.7%，金属 1.3%，玻璃 0.7%，竹木 2.23%，厨余 29.02%，水分 44.82%，试提出一个合理处理这些垃圾的方案。

第十二章　化学与生命

生命的灿烂在于生命的奇妙，生命的辉煌来自生命的复杂。尽管我们至今还不知道最初物质是怎样形成的，但有一点是肯定的，那就是今天存在于地球上的所有生命，从细菌到高级动物——人，都是几十亿年前地球表面液态水圈中简单的生物分子通过系列化学反应演化而来的。活的生物体具有储存和传递遗传信息、繁衍后代、对外适应、合理而有效地利用环境的物质与能量等功能。从化学角度看，这些功能不过是许多生物活性分子有组织的化学反应的表现。在这些反应当中，一种反应的产物构成了另一种反应的起点。生命过程实质上就是一套在细胞内外发生的由生物整体调控的动态化学变化过程。因此，化学在研究生命现象及其运动规律时，起着极其重要的作用。

本章将对构成生命体的基本化学物质——重要的有机化合物糖类、脂类、蛋白质、核酸等，以及重要的无机元素进行介绍，同时还将对生命的本质和生物工程进行简单介绍。

12.1　生命体系中重要的有机化合物

生物体主要是细胞的集合体，组成细胞的物质主要有蛋白质、核酸、糖类、脂类等有机化合物。

12.1.1　糖类

[演示实验]　淀粉酶催化淀粉水解

取 2 支试管，分别加入3 mL含 0.2%淀粉的 0.3%（均为质量分数）氯化钠溶液，向其中一份加入 2 mL 唾液淀粉酶（稀释 200 倍左右的唾液），另一份加入2 mL 蒸馏水，然后放入温水中（大约 310 K），10 min 后取出 2 支试管，分别滴加碘化钾－碘溶液，可见加入唾液淀粉酶的试管溶液颜色变浅或无色。这是为什么呢？

淀粉在唾液淀粉酶（酶是生物催化剂，详见 12.1.3）的催化下能够发生水解，首先水解为糊精，然后再逐步水解为低聚糖如麦芽糖，最终可以水解为单糖葡萄糖。淀粉（直链淀粉）遇碘会变为深蓝色，而糊精则按其分子的大小，遇碘可

呈蓝色、紫色、暗褐色或红色。最简单的糊精遇碘不呈现颜色，麦芽糖、葡萄糖等也如此。我们吃饭时，食物在口腔中多停留一段时间，会更有利于食物在肠胃中的消化，通常说吃饭要细嚼慢咽，就是这个道理。

前面说的淀粉、糊精、麦芽糖、葡萄糖都属于糖类物质。糖类是自然界中分布最广的有机物，是生物体中重要的能源和碳源，植物、动物、微生物都要从糖类的分解中获得生命所需的能量。一切生物都拥有使糖类化合物分解为二氧化碳和水，并放出能量的化学途径。糖代谢产生的中间产物可以转变或合成为其他化合物，如氨基酸、核苷酸、脂肪酸等，进而为细胞的构成提供碳原子和碳链骨架。

糖类化合物的化学分子式大多为 $C_m(H_2O)_n$，除碳原子外，氢和氧原子数目之比与水相同，均为 2:1，因而糖类化合物也可称为碳水化合物。例如葡萄糖分子式为 $C_6H_{12}O_6$，可用 $C_6(H_2O)_6$ 表示，蔗糖的分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$，可用 $C_{12}(H_2O)_{11}$ 表示。但后来发现也有例外，如鼠李糖 $C_6H_{12}O_5$ 就不符合上述比例。

习惯上把糖分为三类：单糖、低聚糖和多糖。从结构上看，单糖是多羟基醛或多羟基酮，含有醛基的糖叫醛糖，含有酮基的糖叫酮糖。葡萄糖和果糖的链式结构如图 12.1 所示。由结构式可见，葡萄糖含有一个醛基、六个碳原子，故又称为己醛糖；而果糖则含有一个酮基、六个碳原子，称为己酮糖。单糖还可根据糖分子碳原子数目的多少分类。在自然界分布广、意义大的是五碳糖和六碳糖，分别称为戊糖和己糖。核糖、脱氧核糖属于戊糖，葡萄糖、果糖、半乳糖属于己糖。当一个碳原子连接着四个不同的基团时，由该碳原子构成的分子具有旋光性，这种碳原子称为手性碳原子。单糖分子中即存在着手性碳原子，因而单糖分子有旋光性。具有旋光性的分子，存在着旋光异构体。由于旋光异构体可以将平面偏振光分别向左（L－）和向右（D－）旋转，在命名单糖时，常用 L－或 D－来区分这两种不同的旋光异构体。自然界中存在的糖类大多是 D 型旋光异构体，如葡萄糖、果糖、半乳糖等均是 D 型的。单糖分子既可以呈现链式的多羟基醛或多羟基酮结构，也可以通过氢的转移自行封闭而呈环式结构，即醇醚结构，如图 12.2 所示。链式葡萄糖分子实际上是卷曲的开链分子[图 12.2(b)]；当羰基的 1 号 C 原子与 5 号 C 原子上的醇羟基接近时，羟基上的 H 原子转移（如虚线箭头所示）到羰基的 O 原子上，5 号 C 原子相连的 O 原子与 1 号（羰基的）C 原子相结合，就形成了两

葡萄糖：CHO—(H—C—OH)—(HO—C—H)—(H—C—OH)—(H—C—OH)—CH_2OH

果糖：CH_2OH—(C=O)—(HO—C—H)—(H—C—OH)—(H—C—OH)—CH_2OH

图 12.1 葡萄糖和果糖的链式结构

种含O原子(醇醚结构)的六元环。具有这两种结构的葡萄糖分别称为α-D-型环式葡萄糖和β-D-型环式葡萄糖。它们的区别在于与1号C原子相连的H原子和羟基具有不同的空间分布。这三种形式的葡萄糖在水溶液中可以互变并达到动态平衡,但链式结构只存在于溶液中,而且含量极少(质量分数小于1%),不能以游离态析出,α型和β型葡萄糖能以结晶态从溶液中析出。

(a) α-D-型环式葡萄糖　(b) 羰基型链式葡萄糖　(c) β-D-型环式葡萄糖

图12.2 葡萄糖分子结构

低聚糖是由比较少的单糖(2～6个)结合形成的糖质,故又称为寡糖。在稀酸作用下,低聚糖可水解成各种单糖。低聚糖以双糖分布最为普遍。其中,蔗糖是由一分子β-果糖与一分子α-葡萄糖以1,2位羟基缩合而成;麦芽糖是一分子α-葡萄糖与另一分子α-葡萄糖以1,4位羟基缩合而成;乳糖则是一分子α-葡萄糖与另一分子β-半乳糖分子缩合而成。

多糖是由多个单糖分子缩合、失水形成的,它是自然界中分子结构复杂且庞大的糖类物质。常见的多糖有淀粉、纤维素和糖原等。图12.3给出了淀粉、纤维素和糖原的结构式。

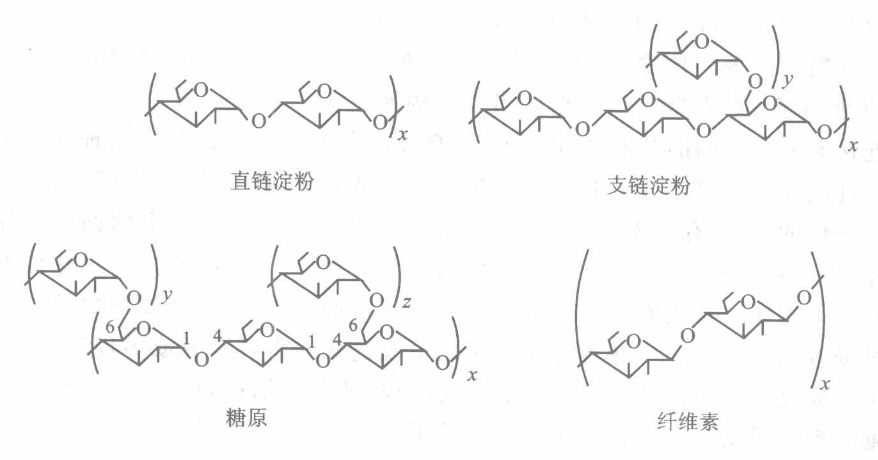


图12.3 淀粉、纤维素和糖原的结构式

淀粉根据结构的不同又分为直链淀粉(链淀粉)和支链淀粉(胶淀粉)两类。直链淀粉是由 α-葡萄糖以 1,4 位缩合(形成糖苷键 C—O—C)构成的一系列直链大分子,含有数百至数千不等的葡萄糖单元。支链淀粉则既有 1,4 位缩合,又有 1,6 位缩合构成带支链的多糖大分子。支链淀粉一般每隔 24～30 个葡萄糖就有一个分支。淀粉一般都含有直链和支链两种分子,如马铃薯淀粉中 22%(质量分数,下同)是直链,78%是支链。但也有只含一种分子的,如豆类种子中所含淀粉全为直链淀粉,糯米淀粉则全为支链淀粉。

糖原是动物细胞中贮存的多糖,又称为动物淀粉。糖原也是由 α-葡萄糖以 1,4 位缩合而成的。但糖原的分支比支链淀粉多,主链每隔 8～12 个葡萄糖就有一个分支,每个分支约有 12～18 个葡萄糖分子。糖原由于支链多,与特定酶的作用点多,在酶催化下,瞬时间可以产生大量的葡萄糖,迅速释放出能量。

纤维素是糖类物质中比例最大的一种,约占植物界碳素总量的 50%以上,高等植物细胞的主要成分是纤维素。如木材中含 50%纤维素,而棉花中则有 90%。纤维素分子为线形多糖大分子,分子中无支链,由 10 000～15 000 个β-葡萄糖以 1,4 位缩合得到。纤维素水解时产生纤维二糖,再进一步水解成葡萄糖。人的唾液淀粉酶能破坏 α-葡萄糖苷键,转化直链淀粉,并最终在小肠内将其变成葡萄糖被人体吸收。然而这种酶不能水解 β-1,4-葡萄糖苷键,因此,纤维素不能被人体吸收。但食物中纤维素成分能刺激肠道蠕动,降低肠道癌症的发生,因而作用也很重要。牛、马及羊等食草动物的消化系统中存在着能水解β-1,4-糖苷键的酶,可以使树木和干草变成葡萄糖,因而这类动物能以纤维素为主要饲料。

12.1.2 脂类

脂类是脂肪和类脂(磷脂、固醇及固醇脂等)的总称。这些物质在化学成分和化学结构上有很大差异,但是它们都有一个共同的特性,即不溶于水,而易溶于乙醚、苯等非极性溶剂。脂类具有很多生物学功能,它是构成生物膜的重要物质,细胞所含的全部磷脂几乎都集中在生物膜中。

脂类是贮能分子,其氧化所产生的能量是糖原或淀粉的 2～3 倍,因此脂类是非常有效的储能物质。细胞贮存脂肪比贮存糖原经济得多,因而许多植物的种子里相对地富油,以提供更多的能量。脂类物质还构成了生物表面的保护层,如皮肤和羽毛以及果实外表的蜡质;同时脂类还是很好的绝缘体,如动物皮下脂肪有保持正常体温的作用。有些脂类是重要的生物学活性物质,如性激素、维生素 A、维生素 D、睾酮、肾上腺皮质激素、前列腺素等。脂肪是不同的三酰甘油脂(或称甘油三酸酯)的复杂混合物。其结构如下:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R(R_1,R_2,R_3) \longrightarrow \begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\;\; CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_1 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ R_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_3 \end{array}$$

其中 R_1、R_2、R_3 是含有 5～19 个碳的饱和或不饱和脂肪链。组成天然脂肪的脂肪酸，通常含有偶数个碳原子(6～20 个)。三个 R 基团可以相同也可以不同。在三酰甘油脂中，当长链脂肪酸中碳与碳皆以单键相连时，称为饱和三酰甘油脂，室温下呈固态，故又叫做脂；含有双键者，则称为不饱和三酰甘油脂，室温下常呈液态，又叫做油。

磷脂又称磷酸甘油酯，当甘油的三个羟基中有一个不是与脂肪酸结合，而是与磷酸及其“碱”盐结合时，就形成了磷脂。人体中含量最多的磷脂是磷脂酰胆碱。磷脂酰胆碱，又名胆碱磷酸甘油酯(商品名卵磷脂)，其结构如下：

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad CH_2-OCOR_1 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ R_2OCOCH \quad\quad\quad\;\; O^- \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3 \end{array}$$

磷脂酰胆碱

磷脂能自发地结合成双层结构，形成生物膜，如图 12.4 所示，生物膜将细胞划分成区，相互隔开。

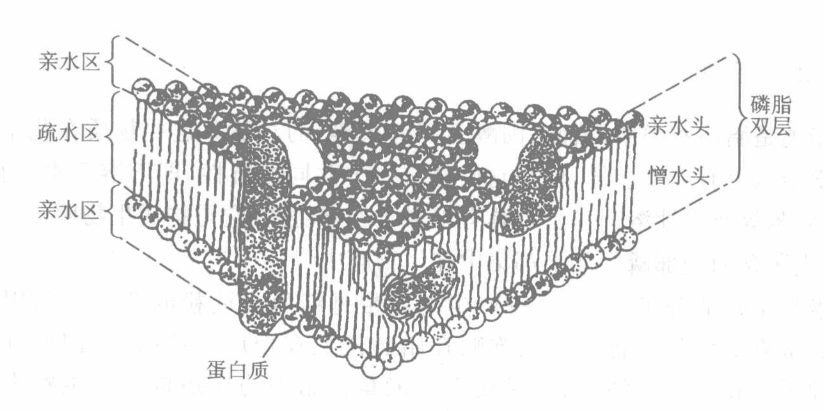


图 12.4 磷脂双层形成的生物膜

12.1.3 氨基酸、蛋白质和酶

蛋白质存在于所有的生物细胞中，约占细胞干质量的 50%(质量分数)以

上。蛋白质的主要功能包括以下几方面：① 催化功能，酶能催化生命过程中的一切生物化学变化，而绝大多数酶是由蛋白质组成的；② 免疫防御作用，生物体能够产生蛋白质抗体，防御外来细菌或病毒的入侵；③ 转运功能，转运蛋白能够携带各种物质通过细胞膜，维持正常的物质交换过程；④ 调控作用，生物体内的许多激素，如胰岛素等以及它们的受体，大都是由蛋白质产生或构成的，这些蛋白质在许多生命过程中起重要的调控作用；⑤ 形成生物体的基本形体结构，如动物的骨骼、肌肉、皮肤等结构物质成分，主要由各种蛋白质组成；⑥ 运动功能，肌肉蛋白的拉伸和收缩使生物体产生各种形态的运动；⑦ 神经刺激的产生和传导功能。

与其本身复杂的功能相对应，蛋白质也具有非常复杂的结构。蛋白质的结构主要包括三个方面：蛋白质的基本组成、连接方式和空间结构。

蛋白质和多肽用化学方法或酶完全水解，得到的基本产物是各种不同的氨基酸，所以氨基酸是蛋白质和多肽的结构单元分子。多肽是由各种不同的氨基酸按一定的方式连接而成的生物大分子，它在生物体内可以单独存在，但更多的是作为构成蛋白质的亚单位，蛋白质是由一个或多个多肽链结合而成的。

1. 氨基酸

从各种生物体中发现的氨基酸已有 180 多种，但是参与蛋白质组成的常见氨基酸只有 20 种（表 12.1），它们都是含有羧基和氨基双官能团的有机分子。除脯氨酸外，这些氨基酸结构上的共同特点是氨基均连接在与羧基相邻的 α-碳原子上，因而称为 α-氨基酸。19 种 α-氨基酸的结构通式为：

```
     H     O              H     O
     |   //               |   //
 R—C—C              H—C—C
     |   \                |   \
    NH2   OH             NH2   OH
```

α-氨基酸的通式　　　　甘氨酸

氨基酸中的 R 基侧链是各种氨基酸的特征基团。最简单的氨基酸是甘氨酸，其中的 R 是一个 H 原子（见上面结构式）。除甘氨酸以外，其他氨基酸分子中的 α-碳原子上均同时连接着四个不同的基团，为手性碳原子，因此这些氨基酸均具有旋光性（如右图所示）。构成蛋白质的氨基酸全部都是 L-构型的氨基酸。倘若用 D 型氨基酸代替 L 型异构体，则会破坏蛋白质分子的生物活性。

```
        H          ¦           H
        |          ¦           |
R······C——COOH     ¦  HOOC——C······R
        ▲          ¦           ▲
       NH2         ¦          NH2
```

（D-构型）　　镜面　　（L-构型）

人体能够合成蛋白质结构所需的某些氨基酸，但不能提供正常生长发育所需要的其他氨基酸，后者称为必需氨基酸（在表 12.1 中 * 号表示的 10 种为儿童

所必需，其中 8 种为成年人所必需），它们必须从食物中摄取。必需氨基酸是人体需要但自身不能制造的氨基酸，因此，为了营养均衡，日常饮食中应含有全部的必需氨基酸。

2. 肽键和多肽

表 12.1 α－氨基酸的结构

中文名称	英文名称(三字符)	R 基团的结构
1. 甘氨酸	glycine (Gly)	—H
2. 丙氨酸	alanine (Ala)	$—CH_3$
3. 丝氨酸	serine (Ser)	$—CH_2OH$
4. 半胱氨酸	cysteine (Cys)	$—CH_2SH$
5. 苏氨酸*	threonine (Thr)	$—CH(OH)CH_3$
6. 缬氨酸*	valine (Val)	$—CH(CH_3)_2$
7. 亮氨酸*	leucine (Leu)	$—CH_2CH(CH_3)_2$
8. 异亮氨酸*	isoleucine (Ile)	$CH(CH_3)CH_2CH_3$
9. 蛋氨酸*	methionine (Met)	$—CH_2CH_2SCH_3$
10. 苯丙氨酸*	phenylananine(Phe)	$—CH_2—C_6H_5$ (苯环)
11. 色氨酸*	tryptophane (Trp)	$—CH_2—$ (吲哚-3-基，N—H)
12. 酪氨酸	tyrosine (Tyr)	$—CH_2—C_6H_4—OH$
13. 天冬氨酸	aspartic acid (Asp)	$—CH_2COOH$
14. 天冬酰胺	asparagine (Asn)	$—CH_2CONH_2$
15. 谷氨酸	glutamic acid (Glu)	$—CH_2CH_2COOH$
16. 谷氨酰胺	glutamine (Gln)	$—CH_2CH_2CONH_2$
17. 赖氨酸*	lysine (Lys)	$—CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$
18. 精氨酸*	arginine (Arg)	$—CH_2CH_2CH_2NHC(=NH)NH_2$
19. 组氨酸*	histidine (His)	$—CH_2—$ (咪唑环，N，NH)
20. 脯氨酸	proline(Pro)	(吡咯烷环，N—H，C(H)COOH)

氨基酸通过酰胺键连接起来的化合物称为肽。这种酰胺键又称为肽键，它是由一分子氨基酸的羧基与另一分子氨基酸的氨基通过脱水（缩合反应）而成的：

$$H_2N-\underset{H}{\overset{R_1}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH+H-\underset{H}{N}-\underset{H}{\overset{R_2}{C}}-COOH\xrightarrow{-H_2O}H_2N-\underset{H}{\overset{R_1}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{H}{\overset{R_2}{C}}-COOH$$

肽键

最简单的肽由两个氨基酸组成，称为二肽，其中的氨基酸由于参与肽键的形成已经不是原来完整的分子，因此称为氨基酸残基。含有三个、四个、五个氨基酸残基的肽分别称为三肽、四肽、五肽等。任何一条肽链都有两个终端，即自由的α-氨基和α-羧基，前者常称为N-端，后者常称为C-端。氨基酸顺序是指由N-端开始，以C-端为终点的氨基酸排列顺序。肽可以用氨基酸残基来命名，通常从肽链的N-端氨基酸开始，称为某氨酰某氨酰……某氨酸。如具有下列化学结构的四肽命名为谷氨酰甘氨酰丙氨酰丝氨酸，可用符号Glu-Gly-Ala-Ser表示：

$$\text{N-端}\quad H_3N^+-\underset{CH_2CH_2COO^-}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{CH_3}{CH}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\overset{CH_2OH}{CH}-COO^-\quad\text{C-端}$$

Glu　　Gly　　Ala　　Ser

3. 蛋白质

蛋白质是由一条或多条多肽链以特殊方式组合而成的生物大分子。蛋白质结构非常复杂，主要包括以肽链结构为基础的肽链线形序列（一级结构），以及由肽链卷曲、折叠而形成的三维结构（通常又分为二、三、四级结构）。

（1）蛋白质的一级结构　蛋白质的一级结构包括组成蛋白质的多肽链数目，每一条多肽链的氨基酸顺序，以及多肽链内或链间二硫键的数目和位置。

现在已经有上千种不同蛋白质的一级结构研究清楚，例如，胰岛素是由动物胰腺分泌出来的一种重要的蛋白质激素。它的一级结构如图12.5所示。

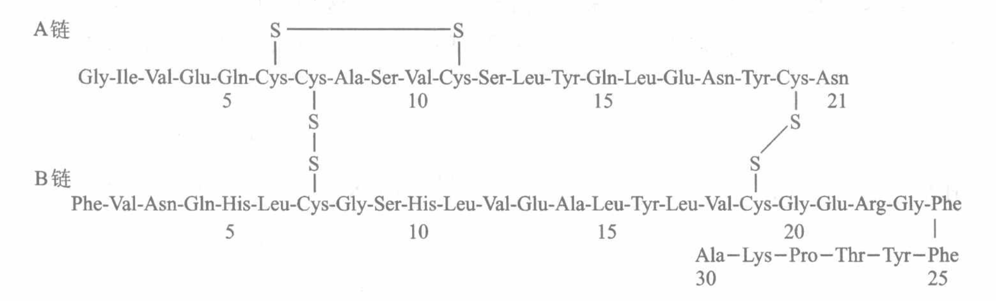


图 12.5 胰岛素的一级结构

(2) 蛋白质的三维结构 任何一种蛋白质,在其自然状态或活性状态下,都具有特征而稳定的三维结构。一旦这种特征的三维结构遭到破坏,即使它的一级结构不变,蛋白质的生物功能也会完全丧失。所以,具有独特的三维结构是蛋白质区别于普通有机分子的最显著的特征。

蛋白质的三维结构进一步分为二级结构、三级结构和四级结构。

蛋白质的二级结构是指肽链的主链在空间的排列。大多数天然蛋白质中的多肽链一般不是全部以松散的线状存在,而是部分卷曲成螺旋状或折叠成片层状存在。这种结构是由于一个肽键的羰基氧和另一个肽键的亚氨基形成氢键所致,即

$$\mathrm{H-\overset{|}{N}-\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}\cdots\cdots\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{N}\diagdown C=O}$$

氢键的相互作用有两种不同的形式:α-螺旋结构和β-折叠层状结构。α-螺旋结构是在同一条多肽链上形成许多分子内氢键而组成的有序结构。β-折叠层状结构是由不同的、互相平行的多肽链借分子间氢键而形成的。在β-折叠层状结构中,多肽链有两种排列方式:一种是平行排列,即不同肽链的走向相同;另一种是反平行排列,即不同肽链的走向相反,一股链的 N-端基正好与另一股链的 C-端基相邻,如此交替重复排列。具有层状结构的蛋白质往往呈纤维性并难溶于水。图 12.6 给出了多肽链的α-螺旋结构和β-折叠层状结构示意图。

蛋白质的三级结构是在二级结构基础上进一步盘绕、折叠形成的,包括主、侧链构象在内的特征三维结构。由于它比二级结构更精细和复杂,目前知道的还很少。12.2.3 节中介绍了肌红蛋白的三级结构。

蛋白质的四级结构是在三级结构的基础上,以某种形式聚合成蛋白质大分子。12.2.3 节中给出了血红蛋白的四级结构——四聚体结构。通常只有那些具有高级结构的蛋白质才有生物活性。

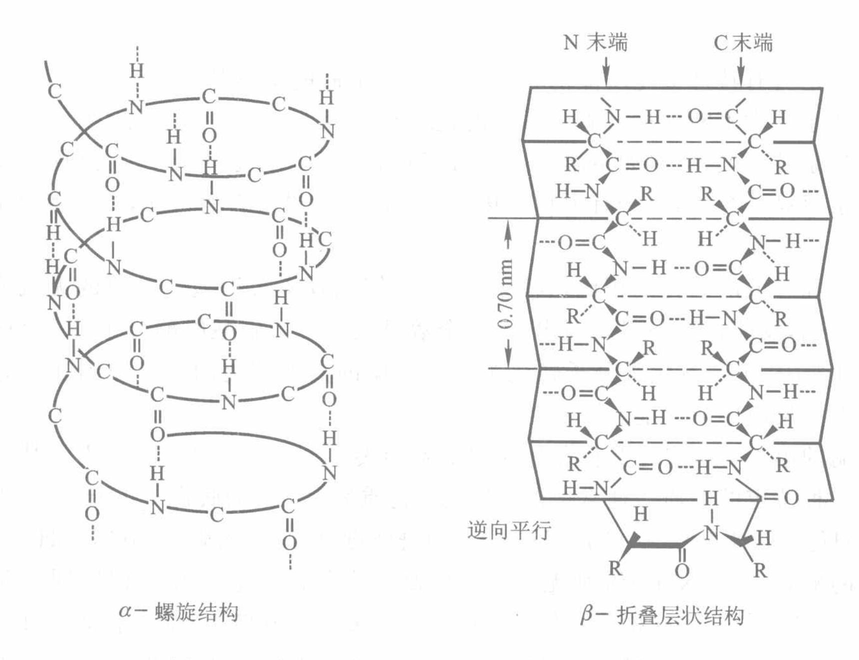


图 12.6 多肽链的 α-螺旋结构和 β-折叠层状结构

化学不仅可以研究多肽和蛋白质的结构，而且还可以人工合成多肽和蛋白质，这是化学具有创造性的一个具体表现。在多肽和蛋白质的结构与合成研究方面的成果有：1946 年萨默(Summer)等因发明蛋白质类结晶法并分离得到纯的酶和病毒蛋白而获得诺贝尔化学奖；1948 年梯塞留斯(Tiselius)因发明蛋白质电泳分离技术而获诺贝尔化学奖；1955 年维格诺德(Vigneaud)因首次合成八肽激素催产素和加压素而荣获诺贝尔化学奖；桑格(Sanger)因对蛋白质，特别是牛胰岛素(由 51 个氨基酸组成)分子结构测定的贡献而获得 1958 年的诺贝尔化学奖；1960 年，肯德鲁(Kendrew)和佩鲁兹(Perutzl)利用 X 射线衍射成功地测定了鲸肌红蛋白和马血红蛋白的空间结构，揭示了蛋白质分子的肽链螺旋区和非螺旋区之间还存在三维空间的不同排布方式，阐明了二硫键在形成这种三维排布方式中所起的作用，为此，二人共同获得 1962 年的诺贝尔化学奖；1965 年，我国科学家王应睐、邹承鲁、汪猷和邢其毅等人用化学方法成功地人工合成了具有生物学活性的蛋白质——结晶牛胰岛素，这一合成工作受到了科学界的赞许，为新中国成立以来化学上的最大成果；1969 年，梅里菲尔德(Merrifield)发明了多肽固相合成技术，并利用该技术合成出由 124 个氨基酸组成的蛋白质，他因此而荣获 1984 年诺贝尔化学奖。目前，化学家已能用自动合成仪来合成更大的蛋白质。这些化学基础研究的成果对人类从分子水平上揭示生命现象的奥秘起到了非常重要的作用。

4. 酶

酶是具有特殊催化功能的一类蛋白质。生命的基本特征是新陈代谢，一切生物体系经常不断地进行着一系列的、复杂的化学变化，这些变化又都是在十分温和的条件下发生的（如室温、常压、有氧存在、介质接近中性等）。这些反应之所以很容易进行，是由于有生物催化剂——酶。如果没有酶参加，绝大多数生物化学反应均无法实现。

酶和一般的催化剂相比，其首要特点是催化效率大大超过简单的无机或有机催化剂，反应速率一般要高出 6～7 个数量级。例如碳酸酐酶分子在 1 s 内可将 1.4×10^6 个二氧化碳分子转化为碳酸。酶的高效催化的根本原因在于它充分降低了反应的活化能。

酶的第二个特点是其催化作用具有高度专一性，一种酶只能作用于某一类或某一种特定的物质。通常把被酶作用的物质称为该酶的底物(substrate)。例如脲酶只能催化水解尿素[$CO(NH_2)_2$]中的酰胺键，而对双缩脲[$NH(CONH_2)_2$]和一般的酰胺($RCONH_2$)键则无效。酶的高度专一性还表现在能识别同一化合物的 D－和 L－旋光异构体。如含锰的精氨酸酶只能水解 L－精氨酸而对 D－精氨酸无效。酶不仅对底物的主体构型具有高度的选择性，而且能使反应过程严格地在底物分子的确定的基团和化学键上进行。酶催化剂虽然有上述特殊的优越性，但由于它是由生物细胞产生的，其主要成分是蛋白质，对周围环境变化比较敏感，不仅易受外界条件（如高温、强酸、强碱、重金属、紫外线等）的影响而失去催化活性，同时也受体内各种因素的调节和控制。一旦失调或失控，酶应起的催化作用就会消失，使生物体呈现病态或死亡。

酶按其组成可分为单成分酶和双成分酶（又称全酶）两类。前者仅由蛋白质分子组成，后者则由蛋白部分（称为酶蛋白）和非蛋白部分（称为辅因子）组成，所以全酶＝酶蛋白＋辅因子，它们都是酶分子不可缺少的部分。

在酶催化过程中，并不是整个酶分子都参与作用，而是部分参与。它包括直接和底物结合的部位（称为结合基团）和直接参与催化作用的部位（称为催化基团）。结合部位是酶蛋白中邻近底物分子的氨基酸残基，一般是带有电荷或能形成氢键的残基。它们的作用在于吸住底物，使底物分子将改组的化学键部位尽量靠近催化部位。催化部位是酶催化反应的核心部分。酶的活性中心通常认为就是由这两种功能部位组成。结合部位决定酶的专一性，即酶对底物的选择性；活性部位决定酶催化反应的性质。

关于酶活性中心的作用机理，最经典的是“锁钥关系”假说。该假说认为，酶的活性部位有定型的结构，只有特定的化合物可以契合，好像一把钥匙配一把锁。这种形状互补决定了酶对底物的选择性并排斥那些形状、大小不适合的化合物。近年来的研究表明，把酶和底物看作刚性分子是不完善的。实际上，它们

的柔性使两者可以相互识别，相互适应而结合，所以在锁与钥匙假说的基础上，又有人提出“诱导-契合”假说。该假说认为酶原来并不是以一种与底物互补的形式存在的，而是受到底物诱导后才具有互补的形状。酶的柔性使活性部位的形状能与底物相适应。当产物离开酶表面后，酶的活性部位可恢复到原来的非互补形状。因此酶的催化过程可以认为是酶首先在多肽链的确定部位与底物结合，形成酶与底物过渡态活化配合物，随之发生一系列化学键的重新组合，最后导致产物的生成。

12.1.4 核苷酸与核酸

核酸和蛋白质都是生命的物质基础。生命活动主要通过蛋白质来体现，而生物的遗传特征则主要决定于核酸。核酸具有贮存和传递遗传信息的生物功能，因而它在生物的个体发育、生长、繁殖和变异等方面，都起着重要作用。核酸又分为脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)两大类。DNA 主要集中在细胞核内，RNA 主要分布于细胞质中。

1. 核苷酸

正如构成蛋白质结构的单元是氨基酸一样，DNA 和 RNA 的结构单元是核苷酸。DNA 和 RNA 分子都是由核苷酸按一定顺序排列组成的，因此核酸是一种线形多聚核苷酸。每一核苷酸分子中含有一个戊糖分子(核糖或脱氧核糖)、一个磷酸分子和一个含氮的有机碱。有机碱(又称为碱基)可分为两类：一类是嘌呤类，即双环分子；一类是嘧啶类，即单环分子。嘌呤类一般包括腺嘌呤(adenine, A)和鸟嘌呤(guanine, G)两种，嘧啶类有胸腺嘧啶(thymine, T)、胞嘧啶(cytosine, C)和尿嘧啶(uracil, U)三种。图 12.7 给出了组成核酸分子的碱基结构式。

嘌呤 嘧啶

腺嘌呤(A) 鸟嘌呤(G)

胞嘧啶(C) 胸腺嘧啶(T) 尿嘧啶(U)

图 12.7 核酸分子的碱基结构式

戊糖分子第 1 位 C 原子与嘌呤或嘧啶结合，就是核苷。如果戊糖是脱氧核糖，形成的核苷就是脱氧核糖核苷(脱氧核苷)；如果戊糖是核糖，形成的核苷就是核糖核苷。图 12.8 给出了核糖核苷(腺嘌呤核苷)和脱氧核苷(胞

嘧啶脱氧核苷)的结构式。一个核糖核苷或一个脱氧核苷与一个磷酸分子结合，就构成一个核苷酸或脱氧核苷酸，也可称为一磷酸核苷，如一磷酸腺苷(AMP)和一磷酸脱氧腺苷(dAMP)[这里的"d"表示脱氧(deoxy-)之意]。磷酸与核糖或脱氧核糖结合的部位通常是核糖或脱氧核糖的第3位或第5位碳原子。

核苷酸组成中，除含有单一的磷酸根(一磷酸核苷酸)外，还可有焦磷酸根(二磷酸核苷酸)、三磷酸根(三磷酸核苷酸)。以腺苷酸为例，有腺苷一磷酸(AMP)、腺苷二磷酸(ADP)和腺苷三磷酸(ATP)三种。图12.9给出了多磷酸核苷酸的结构图。其中ADP和ATP都是生物细胞中的高能化合物。它们分子中的"～"符号代表高能键。多磷酸核苷酸的重要功能之一就是将糖氧化释放的能量贮存于高能键中，水解时，高能键断裂放出能量供各种生理活动需要。

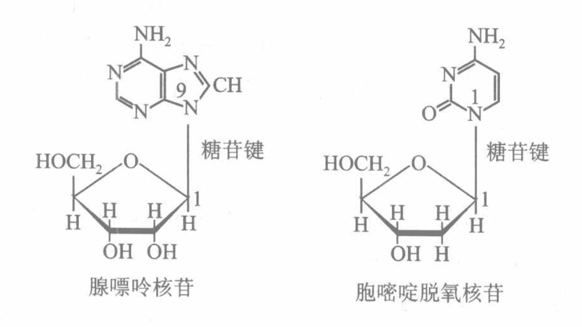


图12.8 核糖核苷(腺嘌呤核苷)和脱氧核苷(胞嘧啶脱氧核苷)的结构

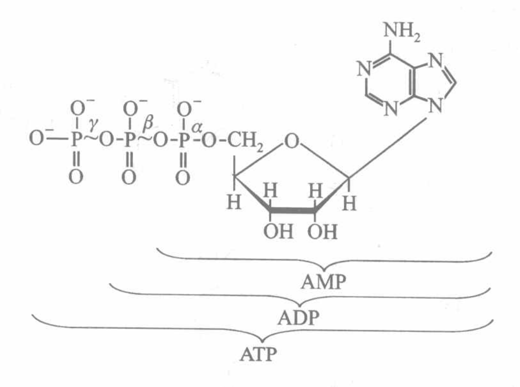


图12.9 多磷酸核苷酸

2. 核酸

多个核苷酸以磷酸按顺序相连即成长链的多核苷酸分子——核酸。

核酸又分两类，即脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)。DNA含脱氧核糖，RNA含核糖。DNA的碱基有腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胸腺嘧啶(T)和胞

嘧啶(C)四种。RNA 的碱基没有胸腺嘧啶而有尿嘧啶(U),其余同 DNA。图 12.10 所示为多聚核苷酸链——DNA 链和 RNA 链。

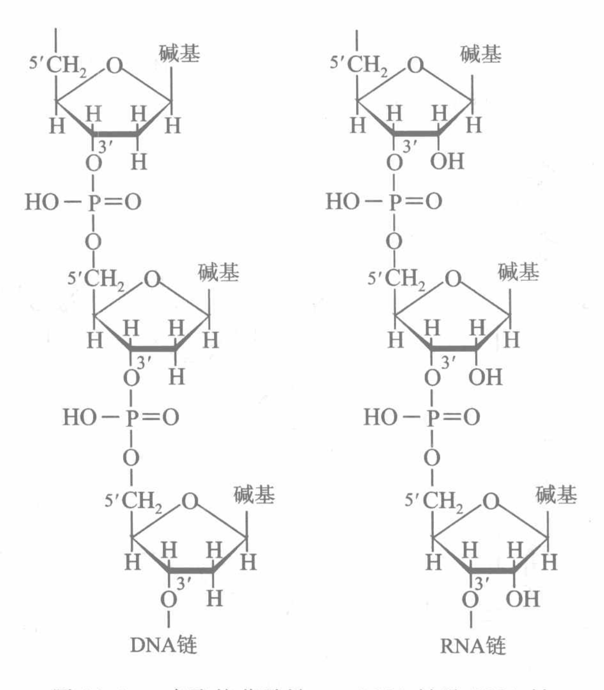
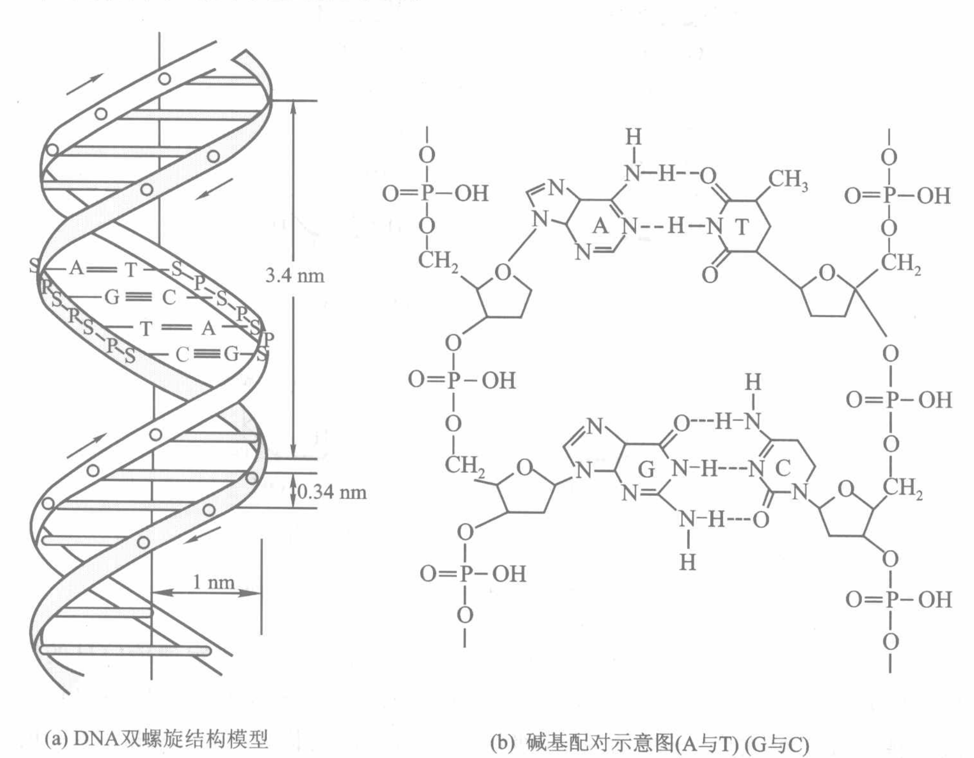


图 12.10 多聚核苷酸链——DNA 链及 RNA 链

组成 DNA 链的核苷酸顺序称为 DNA 的一级结构,它是决定遗传信息的载体。RNA 也有它的一级结构。总体来说,核酸的一级结构是指核酸中各单核苷酸的种类和排列次序,核酸的二、三级结构是指它们的构象。DNA 和 RNA 的功能不同,不仅在于组成它们的单核苷酸的种类和排列顺序不同,而且两者的空间构象也不同。

进入 20 世纪 50 年代后,由于人们认识了 DNA 作为遗传物质的重要性,很多科学家纷纷开展了 DNA 分子立体构象(二级结构)的研究,取得了许多有益的成果。但最后揭开这一奥秘的人却是当时还没什么名气的科学家,即美国的沃森(J. Watson)和英国的克里克(F. Crick)。沃森来到英国剑桥大学卡文迪什实验室和克里克合作,他们看到并分析了在伦敦大学工作的威尔金斯(M. Wilkins)和富兰克林(R. Franklin)所获得的 DNA 分子的 X 射线衍射图谱。他们认为 DNA 分子应是螺旋形的,并确定其上重复排列的碱基对之间的距离为 0.34 nm。经过艰苦努力,1953 年 4 月 25 日,沃森和克里克在英国《自然》杂志发表了一篇划时代的论文——“核酸的分子结构”,公布了 DNA 分子的双螺旋结构模型,并同时发表了威尔金斯和富兰克林的两篇文章,出示支持该模型的

有力证据。这一论文的发表，立即震惊了世界。生物化学家鲍林(Pauling)写到:“我相信DNA双螺旋的这个发现以及这个发现将要取得的进展，必将成为近100年来生命科学以及所有我们对生命认识的最大进步”。遗憾的是富兰克林已于1958年逝世，终年不过38岁。1962年，沃森、克里克和威尔金斯三人因此共同获得了诺贝尔生理医学奖。



(a) DNA双螺旋结构模型

(b) 碱基配对示意图(A与T) (G与C)

图 12.11 DNA双螺旋结构

DNA的双螺旋二级结构如图12.11(a)所示，两条反向平行的聚脱氧核苷酸主链，围绕同一中心轴形成螺旋形“阶梯”，核苷酸中磷酸－糖链在螺旋外面，碱基朝向螺旋内，一条链的碱基和另一条链的碱基通过氢键结合成对，犹如“阶梯”的“台阶”。但是，碱基间的氢键配对不是随意进行的，而是通过腺嘌呤(A)及鸟嘌呤(G)分别与另一条链的胸腺嘧啶 (T)和胞嘧啶(C)之间互相配对(称为“互补原则”)，紧密地结合在一起，如图12.11(b)所示，形成相当稳定的构象。

在DNA二级结构的基础上，双螺旋链进一步扭曲呈橄榄绳形或闭合环状，就构成了DNA的三级结构。

根据对RNA的某些理化性质和X射线分析，证明大多数RNA分子是一条单链。RNA的二、三级结构如图12.12所示。由于链的某些区域互补的碱基

配对，使单链产生回折，在链内形成氢键，其互补碱基对为 A—U 和 G—C，在形成氢键的互补区域，可进一步扭曲，产生一至数个较短的双螺旋结构，但总的来说，大多数情况下，常以单链形式存在，这是 RNA 与 DNA 在构象上的明显差别。

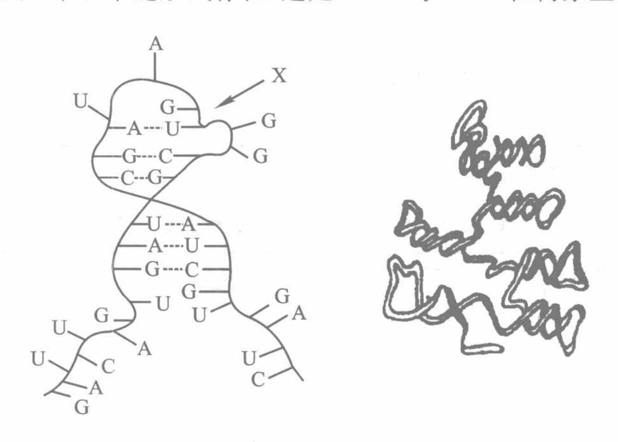


图 12.12 RNA 的二、三级结构示意图

12.2 生命体系中重要的无机元素

12.2.1 生命必需元素

[演示实验] 生命必需元素

取一小块已灰化好的动物骨头，加入 0.5 mL 浓硝酸，使灰分中的无机物溶解，加入 10 mL 蒸馏水稀释溶液，混匀。取三只试管，各取上部清液 2 mL，分别加入 0.1 $mol \cdot L^{-1}$硫氰化钾、草酸铵、钼酸铵，三支试管分别出现溶液变红、白色沉淀和黄色沉淀三种现象。由此得出什么结论？

硫氰化钾、草酸铵、钼酸铵可以分别用来鉴定铁(Ⅲ)离子、钙(Ⅱ)离子和磷酸根，硫氰化钾与铁(Ⅲ)离子反应形成鲜红色的硫氰合铁配离子，草酸铵和钙离子反应形成白色的草酸钙沉淀，钼酸铵在酸性条件下与磷酸根反应形成黄色的磷钼酸铵沉淀。这说明骨骼中含有磷、钙和铁等无机组分。

实际上，生物体不仅由 H、C、O、N 等元素组成的大量有机分子构成，而且还含有许多无机成分，它们同样起着非常重要的生理和生化作用(详见 12.2.2)。

目前，人们在生物体中发现的元素达 81 种，已经确认其中有 27 种(植物还包括 B 元素)是维持人体正常生物功能的必需元素，它们在元素周期表中的分布如表 12.2 所示。在上述 27 种人体必需元素中，除了含量高于 0.01%(质量分数)的 H、C、O、N 等宏量营养元素(又称常量营养元素)外，还有 15 种微量营养元素(又称痕量营养元素)。表 12.3 给出了生命必需元素在人体中的含量。

表 12.2 生命必需元素在元素周期表中的分布

	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ	ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1	H*															
2											B	C*	N*	O*	F	
3	Na*	Mg*										Si	P*	S*	Cl*	
4	K*	Ca*			V	Cr	Mn	Fe Co Ni	Cu	Zn			As	Se	Br	
5						Mo						Sn			I	

* 为宏量元素，_ 为微量元素。

表 12.3 生命必需元素在人体中的含量

宏量营养元素	质量分数/10^{-6}	微量营养元素	质量分数/10^{-6}
O	6.28×10^5	Fe	50
C	1.94×10^5	Si	40
H	9.3×10^4	F	37
N	5.1×10^4	Zn	25
Ca	1.4×10^4	Cu	4
S	6.4×10^3	Br	2
P	6.3×10^3	Sn	2
K	2.6×10^3	I	1
Cl	1.8×10^3	Mn	1
Na	1.4×10^3	Mo	0.2
Mg	4.0×10^2	Se	0.2
		As	0.05
		Co	0.04
		Ni	0.04
		Cr	0.03
		V	0.03

宏量元素中，以氧含量居首位，约占整个体重的65%（质量分数），然后依次为碳、氢、氮等，它们组成了人体中几乎所有的有机物，如蛋白质、糖类、脂肪、核酸等，而其他元素则以无机组分参与生物体的生化过程，它们大多属于微量元素，也有部分宏量元素如Ca、Na、K、Mg、Cl等。在27种生命必需元素中，有14种称为“生物金属”的金属元素，它们是：Ca、Na、K、Mg、Fe、Zn、Cu、Mn、Mo、Co、V、Cr、Sn和Ni。前4种主族的金属元素占人体内金属元素总量的99%以上，后10种金属在人体中含量都在60×10^{-6} mol·L^{-1}以下，除Sn外都是过渡金属。微量元素在人体中虽然量微，但却是酶、激素、维生素等在生命过程中有重要意义的物质的组成部分。

生物体系中还有一部分元素称为非必需元素，这些元素有20～30种，它们普遍存在于生物组织中，但它们的浓度是变化的，其生物效应尚未被人们认识，

还有待于研究。另外一些元素则能毒害有机体，如铅、镉、汞等，它们在血液中只需非常低的浓度就具有很强的毒害作用，这些元素被称为有毒元素或有害元素。需要说明的是，必需元素和有害元素的界限不是绝对的。事实上即使是必需营养元素，也可能是有毒的，元素的这种二重性与它在体内的浓度水平有关。必需（常量或微量）元素对生物体各有一段最佳的浓度（使生物体的功能达到最佳状态的浓度）范围，有的具有较大范围，有的在最佳浓度和中毒浓度之间只有一个狭窄的安全区，超过或低于这个范围都会引起疾病。例如，20 世纪 30 年代人们认为硒是致癌的有毒元素，而 50 年代却确认它对人、畜是必需的，而且是防癌、治癌的重要元素。这说明上述“必需”的划分仅是人类不同认识阶段的相对概念。再如钠是生命必需元素，但盐吃多了会引起高血压、脑中风等很多疾病；过去认为铅、汞、镉等为毒性元素，现在对它们必需性的研究也正在进行。必需元素的浓度与生物效应的关系可用图 12.13 表示。

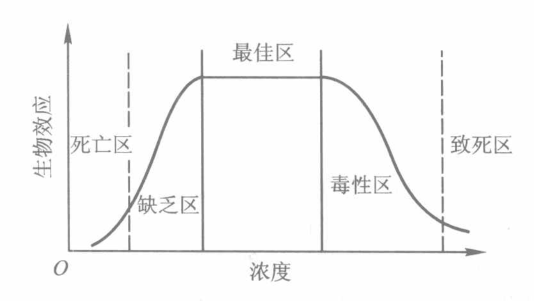


图 12.13 必需元素浓度与生物效应的关系

12.2.2 生命必需元素的生物功能

在生命物质中，除 C、H、O、S 和 N 参与形成各种有机化合物外，其他生物元素各具有一定的化学形态和功能，这些形态包括它们的游离水合离子和与生物大分子或小分子配体形成的配合物，以及构成硬组织的难溶化合物等。表 12.4 汇列了生命必需元素的生物功能。

表 12.4 生命必需元素的生物功能

元素	主要生物功能
金属	
Na K	调节细胞内外渗透压，ATP 酶的激活剂
Ca	骨骼、牙齿的主要成分，神经传递和肌肉收缩所必需
Mg	酶激活剂，稳定 DNA 和 RNA 的结构，叶绿素的成分
Fe	血红蛋白和肌红蛋白的成分，氧的贮存和输送，铁酶的成分，电子传递

续表

元素	主要生物功能
Zn	许多酶的活性中心，胰岛素的成分
Cu	载氧元素和电子载体，调节铁的吸收和利用，水解酶和呼吸酶的辅因子
Mn	酶的激活，植物光合作用中水光解的反应中心
Mo	固氮酶和某些氧化还原酶的活性组分
Co	维生素 B_{12} 的成分
Cr	胰岛素的辅因子，调节血糖代谢
V	藻生长因素，血钒蛋白载氧
Sn	存在于核酸的组成中，和蛋白质的生物合成有关
Ni	存在于人和哺乳动物的血清中，是某些动物生长所必需的微量元素，对人体的生物功能不详
非金属	
H O	水、有机化合物组成成分
C N	有机化合物的组成成分
S	蛋白质的成分
P	ATP 的成分，为生物合成与能量代谢所必需
F	骨骼和牙齿正常生长所必需的元素
Cl	存在于细胞外部体液中，调节渗透压和电荷平衡
Br	以有机溴化物形式存在于人和高等动物的组织和血液中，其生物功能不详
I	甲状腺素的成分
Se	清除自由基，参与肝功能与肌肉代谢
B	植物生长所必需
Si	骨骼和软骨形成的初期阶段所必需
As	对血红蛋白合成是必需的，能促进大鼠、山羊、小猪的生长，但过多的积累将损伤这些动物的繁殖能力

归纳起来，这些元素在生物体内所起的生理和生化作用，主要有以下几方面：

(1) 结构材料，Ca、P、Fe 构成硬组织，C、H、O、N、S 构成有机大分子。

(2) 运载作用，担负着对某些元素和物质在体内传递的载体作用。

(3) 组成金属酶或作为酶的激活剂。

(4) 调节体液的物理、化学特性。

(5) “信使”作用，起着传递生命信息的作用。

(6) 维持核酸的正常代谢。

下面就某些常见的宏量元素和微量元素的生物功能作进一步的介绍。

1. 宏量元素的生物学作用

(1) 钾、钠元素　钾(K)、钠(Na)元素在生物体内以离子形式存在。Na^+ 是

生物体体液中浓度最大、交换速率最快的阳离子，人体血浆中 Na^+ 的浓度可高达 0.15 mol·L^{-1}。Na^+ 主要功能是维持渗透压和膜电压，保持细胞中最适宜的水量，以利于体内代谢物的溶解和输送，Na^+ 还参加神经信息的传递过程等。K^+ 是内部体液中最重要的阳离子，浓度为 0.1～0.5 mol·L^{-1}。K^+ 的电荷密度低，因而具有通过疏水溶液的扩散能力，以保持体液的正常流通和控制体内酸碱平衡。K^+ 还是核糖体合成蛋白质所必需的元素。动物细胞膜必须维持细胞内 K^+ 浓度高、细胞外 Na^+ 浓度高的情况，以满足代谢反应的需要。例如神经细胞，在正常情况下，膜内 K^+ 浓度约为膜外的 30 倍，而膜外 Na^+ 浓度约为膜内的 12 倍。要维持这样大的浓度差，必须靠细胞的新陈代谢不断地将细胞外的 K^+ 主动输送到细胞内，同时又将细胞内的 Na^+ 主动输送到细胞外。这种 Na^+、K^+ 离子穿过细胞膜的主动输送的生理机制称为“钠钾离子泵”，简称钠泵。由钠泵制造的离子梯度（离子的不同浓度分布）控制细胞体积，产生神经和肌肉细胞的电兴奋，驱动葡萄糖、氨基酸等营养物质主动传递。

主动输送需要消耗能量，其所需能量可以由 ATP 在 ATP 酶催化下水解为 ADP 的过程中获得。ATP 是机体内高能化合物。ATP 酶只有在 K^+、Na^+ 存在下，并添加 Mg^{2+} 才有活性。ATP 水解反应如下：

$$ATP^{4-} + H_2O \xrightarrow{\text{ATP 酶}} ADP^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+ + \text{能量}$$

实验测知，1 mol ATP 水解得到的能量可输送 3 mol Na^+ 和 2 mol K^+。由上可见，钠钾离子泵活动的生理意义除了维持钠钾离子在细胞内外的浓度差外，还建立了一种能量贮备系统，以便提供主动输送所需要的能量。

(2) 钙　钙(Ca)是构成骨骼和牙齿的主要成分，人体 99%（质量分数，下同）的钙存在于骨骼和牙齿中，其余 1%的钙存在于软组织、细胞外液和血液中，它起着调控人体正常肌肉收缩和心肌收缩的作用。

生物体从环境中摄取 Ca^{2+} 并将其大部分转化成难溶性盐，难溶盐的生成与溶解构成了生物体内钙化与脱钙的可逆过程：

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \underset{\text{脱钙}}{\overset{\text{钙化}}{\rightleftharpoons}} CaCO_3(s)$$

$$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \underset{\text{脱钙}}{\overset{\text{钙化}}{\rightleftharpoons}} Ca_3(PO_4)_2(s)$$

钙化、脱钙的平衡控制，随人的年龄、营养状况变化而变化，一旦失控就会引起一系列疾病，如骨质增生、龋齿、结石等。

钙的最重要的生物功能是具有细胞“信使”的作用（见 12.2.3 节）。

血液和体液中的钙含量是一定的。血液中的游离钙称为血钙，其浓度范围有一定的正常值。浓度过高会出现高钙血症，如尿道结石，全身性骨骼变粗或软骨钙

化，肌肉和神经迟钝；若浓度过低会出现低钙血症，骨骼中的 Ca^{2+} 游离出来引起钙化不良、骨软化、神经和肌肉兴奋性增高，发生痉挛等。此外，钙还有凝血作用。

(3) 磷　磷(P)是骨骼和牙齿中除 Ca^{2+} 以外的另一种重要元素。人体中87.6%以上的磷存在于骨骼和牙齿，其余分散在体液、血细胞中。磷在体内主要以无机组分磷酸盐的形式存在。骨骼、牙釉质中的主要成分是羟基磷灰石 $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$，从组成和结晶方式来看，与岩石圈中相应的矿物是相同的。像这种在生物体系中存在的矿物称为生物矿物，把生物体系中形成生物矿物的过程又称为生物矿化。使牙釉质的羟基磷灰石从牙齿溶解下来的过程称为去矿化，而形成时称为矿化。在口腔中存在着如下平衡：

$$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6(s) \underset{\text{矿化}}{\overset{\text{去矿化}}{\rightleftharpoons}} 10Ca^{2+} + 2OH^- + 6PO_4^{3-}$$

当糖吸附在牙齿上并且发酵时就会产生 H^+，引起 $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ 的溶解，结果使牙齿腐蚀。氟化物以氟取代羟基磷灰石中的 OH^-，形成能抗酸腐蚀的 $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$，有助于防止牙齿腐蚀。

磷又是细胞核蛋白、磷脂和某些辅酶的主要成分；磷酸盐能组成体内酸碱缓冲体系，维持体内的酸碱平衡；磷参与体内的能量转化，人体内代谢所产生的能量主要是以三磷酸腺苷(ATP)的形式被利用、贮存或转化；磷还能参与葡萄糖、脂肪和蛋白质的代谢。

2. 必需微量元素的生物学作用和生理功能

传统的生物化学以研究生物体内大量C、H、O、N等元素所形成有机物的性质、结构和生理代谢过程为主要对象。很多事实表明，这些有机生物分子的代谢过程是受无机金属元素特别是微量元素调节控制的。即使在一千万个原子中只需一个微量元素原子，机体缺少了它，生命活动也难以维持，这充分显示了微量元素所起的独特而又重要的作用。

(1) 铁　铁(Fe)在人体中分布很广，约60%～70%(质量分数，下同)的铁存在于血红蛋白中，3%存在于肌红蛋白中，0.2%～1%存在于细胞色素酶中，其余则以铁蛋白和含铁血黄素的形式贮存于肝脏、脾脏和骨髓的网状内皮系统等组织器官中。

铁与酶的关系密切，铁参与血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素氧化酶及触酶的合成，并激活琥珀酸脱氢酶、黄嘌呤氧化酶等酶的活性。红细胞的功能是输送氧，每个红细胞含2.8亿个血红蛋白，每个血红蛋白分子又含4个铁原子，正是这些亚铁血红素中的铁原子，才使红细胞具有携带和输送氧的功能。肌红蛋白是肌肉贮存氧的地方，每个肌红蛋白分子又含一个亚铁血红素，当肌肉运动时，它可以提供或补充血液输氧的不足。铁参与能量代谢与造血过程，还影响蛋白质及去氧核糖核酸的合成及维生素的代谢。许多研究证明，缺铁时肝脏内合成

脱氧核酸将受到抑制，肝脏发育减慢，肝细胞及其他细胞内的线粒体和微粒体发生异常，细胞色素C含量减少，使蛋白质的合成及能量运用减少，进而发生贫血，导致身高、体重发育不良等疾病；缺铁还可以引起体内无机盐及维生素代谢障碍。此外，铁还与免疫功能有关。

(2) 锌 锌(Zn)是构成人体多种蛋白质所必需的元素。锌与许多代谢及酶的构成有关系，已发现大约超过200种酶含有锌元素。如锌是碳酸酐酶、胸腺嘧啶核苷激酶、DNA和RNA聚合酶、碱性磷酸酶、胰腺羟基肽酶及乳酸脱氢酶等的主要成分。缺锌会导致一系列代谢紊乱及病理变化。锌参与多种代谢过程，其中包括糖类、脂类、蛋白质与核酸的合成和降解过程。

锌与维生素的代谢有关。锌对维持血浆中维生素A的平衡甚为重要，血清锌和头发锌减少时，维生素A的含量显著降低。补锌可以减少维生素C的排出量。某些疾病如皮肤溃疡、湿疹、生长发育不良等与缺锌有关。

锌还是参与生物免疫的一种重要元素。它能调节金属酶的功能，保持生物膜的完整性，参与DNA和RNA及蛋白质的合成等。胸腺作为中枢性免疫器官，对机体的免疫功能及状态的调控具有极其重要的作用。缺锌的患者胸腺发育不良，胸腺激素分泌减少，影响淋巴细胞的成熟，导致机体免疫功能缺陷。脾脏是体内最大的免疫器官，参与细胞免疫和体液免疫，是产生抗体的主要器官。缺锌时脾脏质量减少，而补充锌可增强脾脏的功能，提高血清抗体水平，提高人体抗肿瘤因子的能力，并提高抗感染的能力。

锌能影响细胞的分裂、生长和再生，促进生长发育，同时锌还有改善食欲及消化功能。因此，锌对生长旺盛的儿童、少年和青年至关重要。缺锌可使生长发育停滞，性成熟障碍，性功能低下，第二性征发育不全，睾丸萎缩，肝脾肿大，皮肤粗糙等。

(3) 硒 硒(Se)是谷胱甘肽过氧化酶的活性中心元素，它能催化有毒的过氧化物还原为无害的羟基化合物，从而保护生物膜不被氧化。硒有清除体内自由基的作用，如果缺硒，则这种作用就会减弱。人体硒水平偏低，到达衰老期就较早，衰老速度加快，因而，从人的生命进程来看，人体硒水平与衰老或长寿大致有平行关系。硒能参与损伤心肌的修复过程，预防和治疗心血管疾病，还能维持白细胞及泪液内溶菌酶的活性，增强体液免疫能力，并能刺激免疫球蛋白及抗体的形成。缺硒可引起抗体形成减少，吞噬细胞的吞噬能力下降，导致特异与非特异免疫能力的低落。硒有“抗癌之王”的美称，能明显地防止肿瘤扩散，预防和治疗癌症。

缺硒也是引发克山病、大骨节病的病因之一。20世纪70年代，我国科学工作者确定严重威胁人体健康的我国地方性流行病——克山病的发病原因与缺硒有关，并用补硒(口服 Na_2SeO_3)的方法防治了千百万人的克山病，其成绩引起了全世界的瞩目，继而又对另一种缺硒的地方性疾病——大骨节病的防治取得了

成功。

12.2.3 重要的生物金属配合物

在大多数情况下，金属离子在生物体内不以自由离子的形式存在，而是与配体形成生物金属配合物。那些在生物体内与金属配位并具有生物功能的配体即称为生物配体。按照相对分子质量的大小，生物配体大致可分为两类：大分子配体包括蛋白质、多糖、核酸，相对分子质量从几千到数百万；小分子配体包括氨基酸、羧酸、卟啉、咕啉等。在生物金属配合物中，最多的是蛋白质与金属离子形成的配合物。根据金属离子与蛋白质成键的强度不同，还可以将它们的配合物分为两大类：金属蛋白和金属活性蛋白，作为酶则相应称为金属酶和金属活性酶。

在金属蛋白中，离子与蛋白质之间结合十分紧密，其中金属离子可认为是蛋白质结构中一个不可分割的部分，如果金属离子被其他金属离子所置换，则整个金属蛋白的活性便消失。而在金属活性蛋白中，金属与蛋白质之间的结合较前者弱得多，具有很大程度的可逆性，一般经过渗析或加入配合剂就可使金属和蛋白质完全分开。在金属活性蛋白中，金属与蛋白质之间的数量关系也不确定，但是蛋白质要呈现活性，却一定要有金属离子的参与。通常把金属在金属活性酶中的作用称为酶的激活作用，金属离子也常称为酶的激活剂。

常见的金属蛋白有：血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素 C、超氧化物歧化酶、固氮酶、碳酸酐酶、羧肽酶等。金属活性蛋白的种类也极其广泛，常见的活性金属蛋白（多数以金属活性酶的形式存在）有葡萄糖激酶、磷酸果糖激酶、丙酮酸激酶、磷酸化酶、腺嘌呤代琥珀酸合成酶、核糖核苷酸还原酶等。

以下介绍几种重要的金属蛋白的结构和生物学功能。

1. 氧载体——血红蛋白和肌红蛋白

血红蛋白（简写为 Hb）和肌红蛋白（简写为 Mb）是脊椎动物体内以血红素为辅基的两种结合蛋白质，这些含有血红素结构单元的蛋白质总称为血红素蛋白。

血红蛋白存在于血液的红细胞中，是红细胞的功能性物质，具有可逆的吸收和释放 O_2 的功能，在血液循环中，起着运载 O_2 的作用。肌红蛋白是存在于肌肉组织中的载氧物质，它能贮存和提供肌肉活动所需的氧。它们都是存在于人体中的天然载氧体。血红蛋白和肌红蛋白中都含有血红素（heme）基团，它是由 Fe(Ⅱ)和原卟啉形成的

图 12.14 血红素基团

金属卟啉化合物(图 12.14)。

肌红蛋白的相对分子质量约为17 000,含有一条由 153 个氨基酸组成的多肽链(称为珠蛋白)和一个血红素分子,图 12.15 给出了肌红蛋白的三级结构。在肌红蛋白中,肽链上组氨酸残基的咪唑侧链和血红素基团的 Fe(Ⅱ)配位,所以从化学的角度看,肌红蛋白是一种以 Fe(Ⅱ)为中心离子的蛋白质配合物,其中铁是活性中心,也是配位中心,卟啉环和蛋白质是配体。

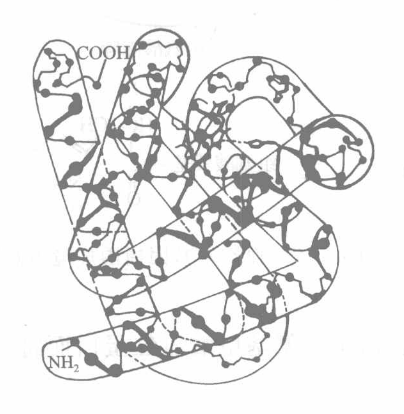


图 12.15 肌红蛋白的三级结构

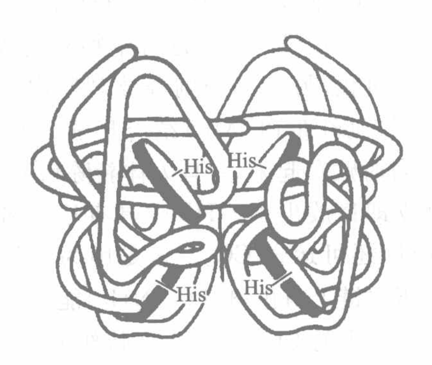


图 12.16 血红蛋白的四级结构
(图中圆环代表血红素辅基)

血红蛋白的四级结构如图 12.16 所示,它的分子由四个亚单元组成,每个亚单元含一条多肽链和一个血红素辅基,其中的多肽链分 α、β 两种。α-链由 141 个氨基酸组成,β-链由 146 个氨基酸组成。因此,血红蛋白实际上是由两条 α-链和两条 β-链所组成的含 Fe(Ⅱ)的金属蛋白,相对分子质量为 64 500,约是肌红蛋白的 4 倍,可近似地看成是肌红蛋白的四聚体,但它的氧合能力并非是肌红蛋白的加合。因为在血红蛋白亚单元间存在着“盐键”或称“盐桥”:$—NH_3^+ \cdots {}^-OOC$ 。这是由多肽链两端的 α-氨基(N-端)和 α-羧基(C-端)相互作用形成的。由于“盐键”的作用,血红蛋白的肽链是“拉紧”的。在这种“拉紧”的构象里,血红素基团中 Fe(Ⅱ)的第 6 个配位位置向内,并被一个缬氨酸残基(Val)阻碍着。血红蛋白和肌红蛋白分子排列紧密,肽链折叠成球形,血红素基团被包埋在蛋白质疏水性侧链中。图 12.17 给出了血红素基团的周围环境,由图可见,蛋白质肽链上很多氨基酸的疏水性 R 基团位于链的内侧,而血红素基团则刚好处于它们所形成的疏水性“口袋”中,只有卟啉环的一侧露在“口袋”外面,使得亲脂的氧分子能自由地进入“口袋”和 Fe(Ⅱ)结合,形成氧合肌红蛋白(MbO_2)或氧合血红蛋白(HbO_2),而亲水性基团或极性水分子及氧化剂等则不易进入“口袋”。正是这种特定的蛋白质环境,保证了 Fe(Ⅱ)-卟啉只能和

O_2 发生氧合作用，而不会被氧化为 Fe(Ⅲ)—卟啉。这对于血红蛋白和肌红蛋白的可逆载氧功能是非常重要的，因为游离的 Fe(Ⅱ)—卟啉很容易被氧化为 Fe(Ⅲ)-卟啉而丧失载氧作用。

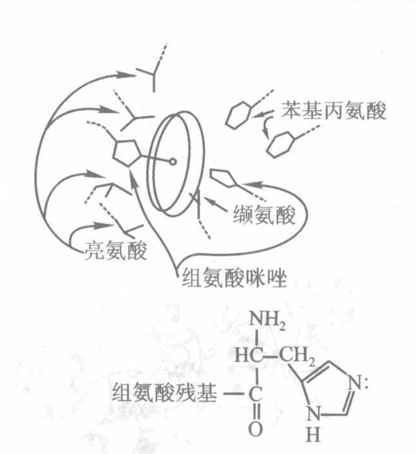


图 12.17 血红素基团周围环境示意图

当血液流经肺部时，血红蛋白(Hb)可从肺部摄取 O_2，形成 HbO_2；当红细胞随血液循环离开肺部进入组织(如肌肉组织)时，HbO_2 便会释放出 O_2。释放出的氧中，一部分直接供给组织进行生物氧化或其他需氧过程，另一部分则释放到肌肉组织中去，与肌红蛋白(Mb)结合形成 MbO_2，把 O_2 暂时贮存起来，一旦人体新陈代谢需要，就立即释放出来。Hb 除具有运载氧的功能外，还可运送 CO_2。这是因为血红蛋白中蛋白链上自由氨基(—NH_2)能与 CO_2 结合，生成氨基甲酸血红蛋白而将机体组织产生的 CO_2 迅速送到肺部排除：

$$HbNH_2 + CO_2 \rightleftharpoons HbNHCOOH$$

应当注意的是，血红素基团中被 O_2 占据的位置也可被其他小分子配体(如 CO、NO 等)取代。血红蛋白和 CO 的结合力比氧大 200～250 倍，所以在肺部即使 CO 的浓度低到 1/1 000，血红蛋白仍优先和 CO 结合，这样通往组织去的氧气流便被中断，结果造成肌肉麻痹，严重时甚至造成死亡，这就是 CO 中毒的原理。

2. 含锌酶——碳酸酐酶和羧肽酶 A

直到 1940 年，人们才发现第一个含锌酶——碳酸酐酶，它是从哺乳动物红细胞中分离提纯而得到的；第二个为人们所确认的含锌酶是 1955 年发现的羧肽酶。到现在为止，报道的含锌酶已超过 200 种，它们有着各种不同的生物功能，但大多数含锌酶起着路易斯(Lewis)酸水解酶的作用。碳酸酐酶广泛存在于绝大多数生物体内，是血液中红细胞的主要蛋白质成分，它在红细胞中的地位仅次于血红蛋白。人体红细胞中的碳酸酐酶含有一条卷曲的单一多肽链和一个 Zn^{2+} 离子，相对分子质量约 30 000。多肽链由 260 多个氨基酸残基组成。人体血液的红细胞中有两种略有不同的碳酸酐酶 B 和 C，而在肌肉组织中存在着第三种形式的碳酸酐酶 A，这三种形式的酶生理功能相同，互称“同功酶”，其主要区别是三者的相对活性不同。在 25 ℃时，活性比 C∶B∶A＝100∶10∶1，这种差异主要是由组成多肽链的各类氨基酸残基的数目略有不同引起的。

碳酸酐酶 B 和碳酸酐酶 C 的结构均已测定，测定的结果表明，它们的结构

非常类似，都为椭圆形的球，大小为 4 100 pm×4 200 pm×5 500 pm。锌(Ⅱ)离子位于蛋白质分子底部1 200 pm深的圆锥形空腔的中心部位。该空腔有一2 000 pm宽的口子，且可分为疏水性和亲水性区域。空腔内的活性位置如图12.18 所示。活性位置周围有着复杂的氢键体系，还有许多水分子。

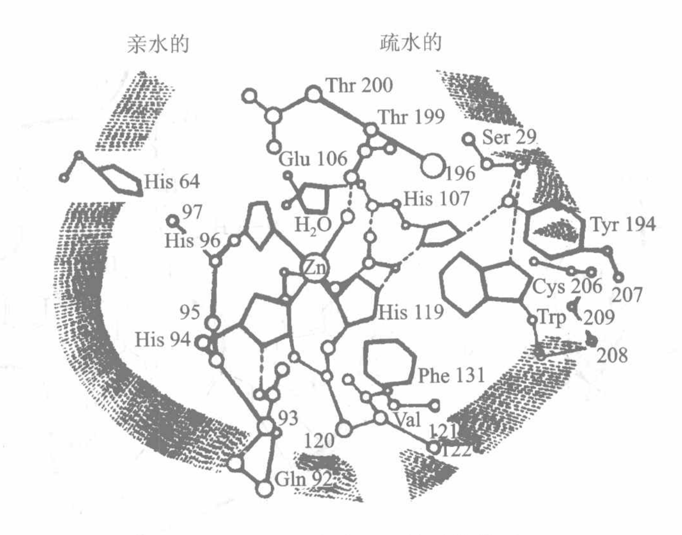


图 12.18 碳酸酐酶的活性位置

碳酸酐酶的生物功能是催化 CO_2 的水合及 HCO_3^- 的脱水过程：

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

在碳酸酐酶的催化作用下，该反应的可逆水合反应速率比不催化时的速率大约 10^7 倍。这意味着在酶的催化下，反应可在 pH≈7 的生理条件下迅速达到上面的平衡，从而满足在血液循环中 CO_2 迅速传递的要求。借助碳酸酐酶的作用，机体组织中细胞代谢产生的大量 CO_2 迅速变为溶于血液中的 HCO_3^-；而在肺部的微血管内，碳酸酐酶又能迅速地将 HCO_3^-变为 CO_2 自呼吸道排出，因此，这个催化反应在生理学上有重大意义。

羧肽酶 A，相对分子质量为 34 600。酶蛋白为单一多肽链，由 307 个氨基酸残基组成，N－端为丙氨酸(Ala)，C－端基为天冬酰胺(Asn)。每个酶分子中有一个 Zn(Ⅱ)，它位于接近酶表面的腔中，并通过两个组氨酸残基的咪唑侧链(His69 和 His196)和一个谷氨酸的羧基(Glu72)与酶蛋白连接。在未与底物接触以前，一个 H_2O 分子占据第四个配位位置，形成四面体结构(见图 12.19)。羧肽酶的功能是催化蛋白质多肽链 C－端肽键的水解，而羧肽酶 A 的专一性表现为底物局限于羧端氨基酸侧 R 为芳基或分支为较大脂基的蛋白。图 12.20 给出了羧肽酶 A 的活性中心及侧链和底物的相互作用示意图。

3. 钙调蛋白

钙的“信使”作用部分原因是由于它在细胞外的浓度比细胞内高出1 000～10 000倍。通常情况下，膜外的Ca^{2+}很难进入膜内。当细胞受脉冲或其他信号刺激时，细胞膜对Ca^{2+}的通透性会暂时性地增大，使Ca^{2+}内流，从而传递信息。

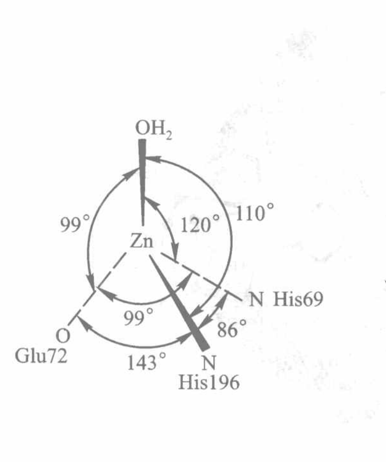


图 12.19 羧肽酶 A 中 Zn^{2+}的配位环境

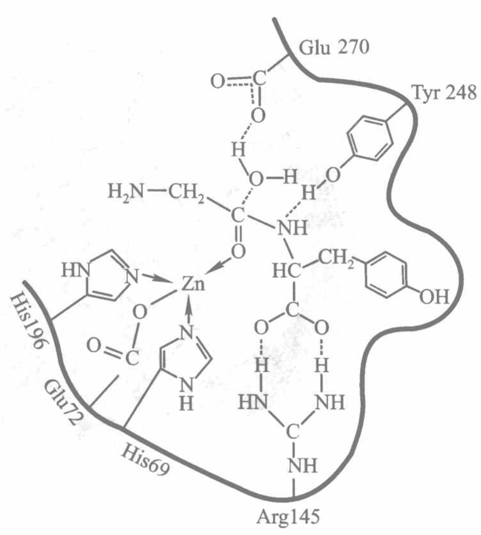


图 12.20 羧肽酶 A 的活性中心及侧链和底物的相互作用

信息的受体是蛋白质，它能辨认到达的信使。钙离子的受体蛋白是钙调蛋白。钙调蛋白是由 148 个氨基酸组成的单肽链蛋白质，相对分子质量为16 700，其中三分之一的氨基酸是谷氨酸和天冬氨酸，这些氨基酸具有酸性侧链，提供带负电荷的羧基—COO^-与Ca^{2+}结合。蛋白质分子折叠成四个大致相同的区域，每个区域都有一个与Ca^{2+}结合的部位，因此，每个钙调蛋白分子最多可结合四个Ca^{2+}，如图 12.21 所示。

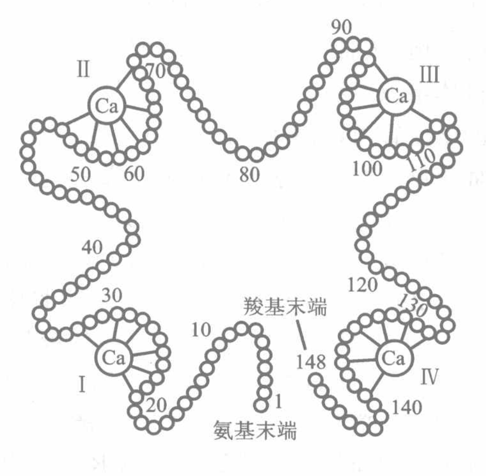


图 12.21 钙调蛋白分子示意图

钙调蛋白与Ca^{2+}结合而活化，活化后的钙调蛋白可调节多种酶的活力，引发一系列的生化反应，从而起到信息传递的作用。

12.3 生命的本质

12.3.1 遗传基因

俗话说:"种瓜得瓜,种豆得豆 。"一个物种之所以是该物种,是由它的遗传信息决定的,而遗传信息的载体就是 DNA 分子。一粒豆子种到地下,只要"条件"合适,就会发芽出土,长出豆株,可能与种下去的豆子一模一样,也可能大同小异,可确确实实是一棵豆子!一切就好像按照电子计算机程序编排的,这就是豆子的生命周期。在这里,起着关键作用的就是基因。

基因是具有遗传功能的单元,是 DNA 分子中最小的、具有完整功能的单位,即一个基因对应着 DNA 分子中特定的核苷酸碱基序列片段,此序列载有某特定遗传信息。一般说来,一个基因决定一条多肽链,或者一个基因决定一种酶。每个 DNA 分子中含有很多基因,这些基因按一定的顺序排列构成了 DNA 分子,一个基因可以含有成百上千个脱氧核苷酸。染色体则是由 DNA、组蛋白、非组蛋白及少量的 RNA 组成,形似串珠状的复合体。人类有 23 对染色体,人类全部的遗传信息都储存在 23 对染色体的 DNA 分子中。

基因的不同是由其 DNA 分子片段中四种脱氧核苷酸的排列顺序差异造成的。组成 DNA 分子的四种脱氧核苷酸,每三个为一组,组成三联体,如 TTC、TCA、AAG、TAG、AAA、TTT 等。每个三联体又代表一个遗传密码子,每个密码子最终代表着一个氨基酸。在遗传过程中,DNA 通过半保留复制方式在细胞分裂时按照自己的结构精确复制传给子代。由于子代 DNA 分子的结构与亲代 DNA 完全相同,因而保留了亲代的全部遗传信息,即保留了亲代的全部遗传密码子,这个过程就叫 DNA 复制。DNA 的复制包括两个过程:DNA 的两条链松开,每条链都作为模板(母链)来接受相应的核苷酸,根据碱基互补配对的原则,相应的核苷酸合成出副链。于是,一个 DNA 分子变成两个内容一致的 DNA 分子,如图 12.22 所示。

蛋白质的合成还需要 RNA 的共同参与。在蛋白质的合成过程中,DNA 首先把自身的密码转录给 mRNA,然后由 tRNA 将遗传密码翻译成相应的氨基酸,并把该氨基酸带到核糖核蛋白体(蛋白质生物合成的基地)上,按照 mRNA 从 DNA 得来的密码顺序连接成蛋白质的多肽链,从而实现多肽链的合成。我们把以 DNA 为模板,合成与 DNA 脱氧核苷酸顺序相应的 mRNA 的过程叫做转录,转录过程就是根据 DNA 的脱氧核苷酸顺序来决定 mRNA 的核苷酸顺序的过程。tRNA 根据 mRNA 链上的遗传密码转译出相应的氨基酸的过程就叫翻译,翻译的过程是根据 mRNA 从 DNA 得来的核苷酸顺序决定新生蛋白质中

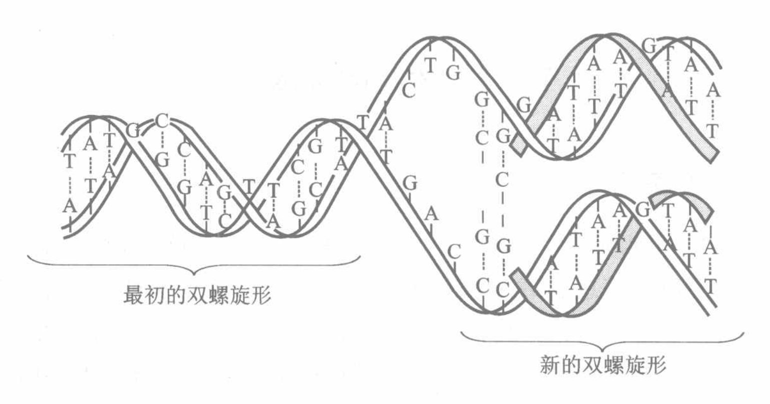


图 12.22 DNA 分子在复制

氨基酸顺序的过程。由于生命活动是通过蛋白体来表现的，所以生物遗传特征实际上是通过 DNA→RNA→蛋白质过程传递的。生物遗传信息由 DNA→RNA→蛋白质的表达过程，又称基因表达过程。图 12.23 给出了哺乳动物蛋白质合成的基本过程。

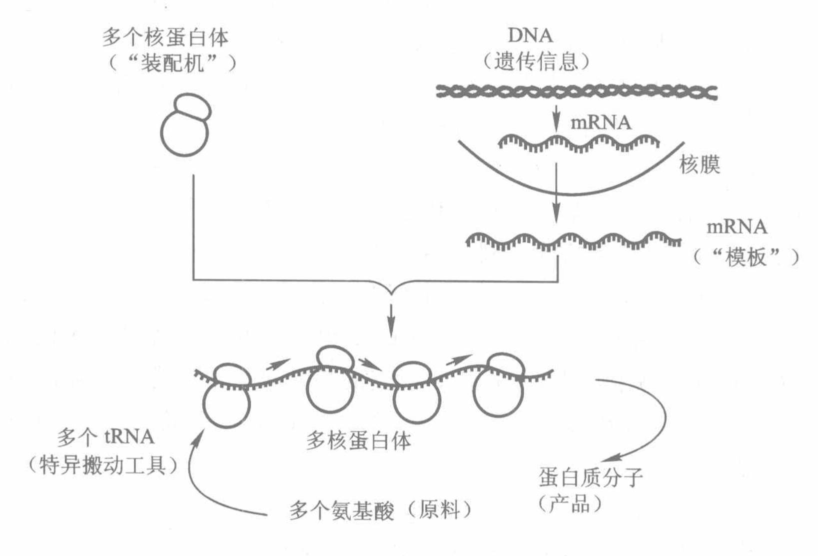


图 12.23 蛋白质合成的基本过程（哺乳动物）

显然，细胞（核）中的 DNA 含有人体基因的所有信息，在特定个体的 DNA 中正是含有四种碱基以不同序列构成的遗传密码系统控制着特定个体的特征，如肤色、头发、眼、鼻子的形状等。由于遗传密码系统的不同，没有任何两个人的 DNA 是完全一样的。DNA 的碱基排列是遗传基因的物质基础。正是这个信息

规定了每个有机体中的遗传性和一切生物化学过程。

12.3.2 人类基因组计划

人体细胞约有10万个基因，迄今弄清楚的不到5%。1986年，诺贝尔奖获得者达尔贝科(Dulbecco)提出了人类基因组计划(human genome project，简称HGP)，主要目标是测定人类23对染色体的遗传图谱、物理图谱和DNA序列。换句话说，就是测出人体细胞中23对染色体上全部30亿个碱基(核苷酸)的序列，把总数约为10万个的基因都明确定位在染色体上，破译人类全部遗传信息，使人类对自身的认识达到一个新的高度。经过三年的论证，美国政府决定于1990年10月正式启动这项将耗资30亿美元的15年计划，到2005年已完成人类基因组30亿个碱基对的全序列测定工作。美国关于HGP的辩论和启动引起了全世界科学家的兴趣，随后，英国、日本、法国、德国和中国相继加盟，HGP成为国际合作的大课题。人类基因组计划与曼哈顿原子弹计划、阿波罗登月计划并称为人类科学史上的重大工程。

1997年底，有人提出HGP的最终目标应该是提供生物学周期表，这个周期表的“元素”就是决定人类一切性状的大约5到10万个基因，而完成30亿个碱基的测序只不过为这个目标打下结构上的基础。可以预计，一旦破译工作全部完成，就能够掌握人类遗传信息，建立完整的遗传信息库，由此危害人类健康的5000多种遗传病以及与遗传密切相关的癌症、心血管疾病和精神疾患等，都可以得到预防、早期诊断和治疗。因此，用不了多久，如同现在做DNA亲子鉴定一样，从一个人身上取一滴血，就可以了解这个人的基因状况，解释此人罹患某种疾病的概率是多少。目前，只要发现新的基因，国际基因数据库就会通报这一发现。例如，在1999年曾发现有关同性恋、残暴行为、母爱、肌肉、对盐的敏感度、癫痫、关节炎、精子、先天性耳聋、记忆、恐惧、吸烟以及冒险性等基因，美国纽约癌症研究中心的科学家还成功地鉴别出确保癌细胞生长和繁殖的两种基因。

我国人口众多，拥有56个民族，历史悠久，迁徙率低，城乡差别显著，家族隔离群最多，是一个基因资源大国，基因“家系”保存十分完好。1993年，我国的人类基因组计划正式启动，根据我国经济实力和基因资源优势的特点，重点开展基因组多样性和疾病基因的识别。目前已完成了南、北方两个汉族群和西南、东北地区少数民族共733个永生细胞株的建立，验证了我国南北人群之间的差异和进化上的联系。在心血管系统、神经系统、造血系统等疾病基因的研究上也有显著进展。1999年7月，中国科学院遗传所人类基因组中心在国际人类基因组HGSI注册，承担了其中的1%，即3号染色体上3000万个碱基的测序任务，使我国成为该计划的第6个参与国，也是唯一的发展中国家。在这1%的测序工作量中，中科院遗传所人类基因组中心承担其中的55%，国家人类基因组北方

研究中心承担20%，国家人类基因组南方研究中心承担25 %，至2000年4月，已初步完成了“工作框架图”的构建，取得了重要的阶段性研究成果。

2000年4月6日，美国Celera基因公司宣布，它已基本完成了人类基因组的测序工作，这比原计划提前了三年多的时间。这家由一位科学家与世界上最大的DNA测序仪制造商PE公司合作组建的以盈利为目的的Celera公司成立于1998年5月，装备了最先进的测序仪，采取新的测序策略，并从1999年9月开始测序工作。2000年6月26日，美国总统克林顿在白宫宣布，由美、英、日、中、德、法六国科学家参加测定的人类基因组草图宣告完成。实际上，科学家目前只看出了人类基因组密码的90 %，绘制出来的基因草图只是这项伟大工程的开始，还需要进行许多深入的研究以判明这些基因都是起什么作用的，如何才能利用它们来治疗疾病。而且许多表面上已经完成的工作还存在一些错误，因为它们只是被核对了4～5次，而按照要求，应核对10次才行。科学家们认为，在他们彻底破解每一个遗传密码、获得一个精确度达到99.9 %的人类基因图谱之前，有可能还需两年的时间。按照设想，人类基因组计划在完成碱基对的测序以后，将分析碱基对如何组成基因以及各种基因有什么功用等。目前，我国科学家与国际同行同步进入第二阶段，即全面完成一张完整的“人类基因组序列图”，这一阶段的工作包括填补现有序列之间的空隙，将人类基因组整体序列的准确率提高到99.99 %。

12.4 生物工程

人类基因组计划的完成，不仅会为人类提供全部的遗传信息，而且对于人类征服多种疑难病症具有重要意义。要实现基因组计划，离不开生物工程的手段——基因工程。

生物工程，是指人们以现代生命科学为基础，结合先进的工程技术手段和其他基础学科的科学原理，按照预先的设计改造生物体或加工生物原料，为人类生产出所需产品或完成某种目的的工程。生物工程除包括基因工程外，还包括细胞工程、酶工程、发酵工程等内容。这些生物工程技术之间并不是各自独立的，而是互相联系、互相交叉、互相渗透的。

基因工程也称重组DNA技术，它采用了类似工程技术的方法，在离体条件下将不同种属或不同个体的遗传物质输入生物体内，使得外源基因与内源基因进行重新组合，从而使受体生物表达出新的性状，达到用经典的遗传学手段不容易或不可能达到的目的。基因工程打破了不同物种（动物、植物、细菌等）在亿万年间形成的天然屏障，因而，基因工程是各项生物工程的基础。如将这项技术应用到工、农、医各方面，其发展前景是不可限量的。基因工程的应用，可望从根本

上医治一些遗传疾病和包括癌症在内的许多疑难疾病；通过把作物的高产、早熟、抗病和高营养等优越性汇集到一起，或是把固氮基因输入到自身不能固氮的作物中去，从而得到希望的优良品种。

目前所说的基因工程一般是指在基因（即 DNA）水平上进行的重组 DNA 技术。它包括以下几个步骤：

（1）用一种“手术刀”——限制性核酸内切酶——从一种生物细胞的 DNA 分子上切取所需要的遗传基因（也称外源性基因）。

（2）选择合适的基因运载体，它经内切酶处理后，与外源性基因结合，形成重组 DNA。

（3）将此重组 DNA 输入一种生物细胞内，由于载体能自我复制，目的基因（即连接在载体上的外源基因）也随之扩增。

（4）从大量宿主细胞中筛选出接受了重组 DNA 的细胞。

（5）从选出的细胞中取出扩增的外源基因，或从细胞中获得基因产物。

由于外源 DNA 分子在这种细胞中的增殖不是通过有性繁殖，因此这种技术也被称为分子克隆。克隆过程如图 12.24 所示。

细胞工程是将一种生物细胞中携带的全套遗传信息整个转入另一种生物细胞，从而改变其细胞的遗传性，创造出新的生物类型。它包括细胞融合、细胞器移植、原生质体融合、染色体工程和细胞与组织培养技术。近年来，最引人注目的是细胞融合技术和细胞与组织培养技术，这些技术已得到广泛应用。

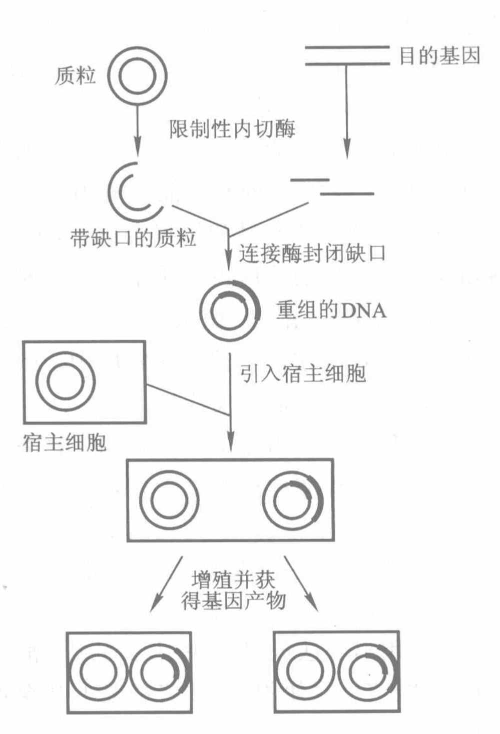


图 12.24 基因工程基本程序示意图

细胞融合是将两个不同类型的细胞，通过化学的、生物学的或物理学的方法，使它们彼此融合在一起，从而产生出兼有两个亲本遗传性状的细胞。这种技术在医学、农业等领域取得了良好的成就，其中，最令人瞩目的研究成果是淋巴细胞杂交瘤技术，即利用淋巴细胞与骨髓瘤细胞进行融合，从中筛选出杂交瘤细胞株。淋巴细胞杂交瘤技术是 1975 年由英国科学家梅尔斯坦（Milestein）和科勒（Kohler）发明

的，这一技术在免疫学上导致了一场"革命"，通过利用这种技术可以制造针对不同抗原的高纯的单克隆抗体。在临床上，这种单克隆抗体也被称为"生物导弹"，因为它能引导药物定向和有选择地攻击癌细胞。现在，这种技术已用于治疗、诊断癌症和艾滋病等疑难杂症，用于快速诊断人类、动物和农作物的疾病，是细胞工程在医学上最重要的应用成果之一。

细胞培养又分植物细胞培养和动物细胞培养两类。由于植物细胞具有全能性，即植物的体细胞具有母体植株全部遗传信息并具有发育成为完整个体的潜力，因而每一个植物细胞可以像胚胎细胞那样，经离体培养再生成植株，这就是植物细胞组织培养的主要目的。据 1989 年的不完全统计，目前世界上通过细胞组织培养再生成植株的植物有 5 000 种以上。植物的根尖、茎尖、叶肉细胞、花粉、胚和胚乳等组织均可以再生成植株。植物细胞培养应用于生产实践已取得了明显的效益，其实际应用大致有以下几方面：无性繁殖、消除病害、种子的长期储藏和合成次生代谢产物等。

高等动物的体细胞与植物细胞明显不同，在分化过程中逐渐失去了全能性，因此无法通过体细胞培养产生动物个体。目前，动物细胞培养主要用于通过大量的细胞培养获得细胞产品。例如，T 淋巴细胞（在一定条件下可直接杀死癌变细胞，抗拒病毒对人体的侵害）在 T 细胞生长因子的作用下，可在体外迅速增殖。细胞培养还可应用于病毒抗原的制作和疫苗的生产，如制作带状疱疹、水痘、传染性肝炎等疫苗。

酶工程是指酶制剂在工业上的大规模生产及应用。已知酶的种类约有8 000多种，至少2 500种有可能被应用。目前国际上工业用酶超过 50 种，研究用酶超过 360 种。从产量和销售金额看，工业用的蛋白酶、葡萄糖淀粉酶、α-淀粉酶和葡萄糖异构酶等所占比重最大。酶制剂主要应用于洗涤剂、淀粉加工、甜味剂、乳制品、果汁、酿酒、糖果、面包、皮革、造纸及纺织等工业。此外，在精细化工、医药品、香料和生物转化等领域中，还有参与氧化、还原、分子重排和特殊化合物合成反应等方面的反应酶。

酶工程通常分为化学酶工程和生物酶工程两类。

化学酶工程亦称初级酶工程，它主要由生物酶学和化学工程技术相互结合而形成，通过化学修饰、固定化技术、甚至通过化学合成法等手段，改善酶的性质以提高酶的催化效率，降低成本。固定化酶是指被结合到特定的惰性载体上并能发挥作用的一类酶，是化学酶工程中具有强大生命力的酶。固定化技术的优点是可以用离心法或过滤法很容易地将酶与反应液分离开来，在生产应用中十分方便，能够反复使用，在某些情况下甚至可以使用上千次以上，极大地节约了成本，且稳定性能好。

生物酶工程是在化学酶工程基础上发展起来的，是酶学和以 DNA 重组技

术为主的现代分子生物学技术相结合的产物，因此亦可称为高级酶工程。它主要包括三方面：① 用 DNA 重组技术（即基因工程技术）大批量地生产酶；② 对酶基因进行修饰，产生遗传修饰酶；③ 设计新的酶基因，生产自然界不曾有过的、性能稳定、催化效率更高的新合成酶。

发酵工程是利用微生物（或动植物细胞）的特定性状，通过现代生化工程技术生产有用物质或直接用于工业化生产的技术。主要包括菌种的选育、菌体生产、代谢产物的发酵、微生物功能的应用、生化反应器（发酵罐）的设计和产品的分离、提取、精制等技术。在整个生物技术中，发酵工程是一个十分重要的组成部分，基因工程、细胞工程、酶工程的研究成果，均需通过发酵工程才能转化为生产力，取得经济效益和社会效益。

综上所述，生物工程是使生物体内的化学反应在体外得以实现，并能形成工业化生产规模的一门技术，是一项造福人类的新技术。随着科学技术的发展，它必将推动现有化学工业发生革命性的变革。

思考题与习题

1. 下列说法是否正确？如不正确，请说明原因。

（1）凡是淀粉，遇碘就会变为蓝色。

（2）纤维素分子为线形多糖大分子，系由葡萄糖以 β-1，4-葡萄糖苷键缩合得到，由于动物的消化系统能水解 β-1，4-糖苷键，因而动物能以纤维素为主要饲料。

（3）牙齿和骨骼的主要组分是碳酸钙，当糖吸附在牙齿上并且发酵时，就会产生 H^+，引起碳酸钙的溶解，导致牙齿的腐蚀。

（4）血红蛋白和肌红蛋白中都含有血红素（heme）基团，它们是由 Fe（Ⅲ）和原卟啉形成的金属卟啉配合物。

（5）生物体中发现的元素达 81 种，已经确认有 28 种元素是维持人体正常生物功能不可缺少的必需元素。

（6）DNA 分子中，两条长核苷酸链的碱基通过共价键结合形成了双螺旋结构。

2. 填充题：

（1）脂类是__________总称，人体中含量最多的磷脂是____________，又名____________，商品名____________。

（2）DNA 的双螺旋二级结构是在________年，由____________和____________发现的。

（3）生物工程是____________________，它包括____________________等内容。

（4）基因是______________，人类基因组计划（HGP）的主要目标是________________。

（5）碳酸酐酶的生物功能是____________，它的意义在于____________________。

（6）蛋白质是由 20 种 L-氨基酸构成的，其中________种为儿童所必需，________种为成年人所必需。蛋白质结构非常复杂，通常可分为____________级结构。

（7）核酸分为两类，即脱氧核糖核酸（DNA）和核糖核酸（RNA）。DNA 的碱基包括____________________，RNA 碱基包括____________________。

3. 区别下列概念：

(1) 淀粉与纤维素
(2) 直链淀粉与支链淀粉
(3) 脂与油
(4) 肽与蛋白质
(5) 金属蛋白和金属活性蛋白
(6) 矿化与生物矿化
(7) 血红蛋白与肌红蛋白
(8) 基因工程与细胞工程

4. 一种生物膜含蛋白质 60%(质量分数,下同),含磷脂 40%。假设磷脂的平均相对分子质量为 800,蛋白质的平均相对分子质量为 50 000,求磷脂与蛋白质物质的量的比。

5. 葡萄糖 $C_6H_{12}O_6$ 燃烧时释放 2 870 $kJ \cdot mol^{-1}$ 能量,而棕榈酸 $C_{16}H_{32}O_2$ 释放 9 790 $kJ \cdot mol^{-1}$ 能量,它们可作为糖类与脂类释放能量的代表,试问它们每克可释放多少能量?

附　录

附录 1　标准热力学数据(298.15 K)

化学式(状态)	$\Delta_f H_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta_f G_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$S_m^\ominus$/(J·mol^{-1}·K^{-1})
氢(hydrogen)			
H_2(g)	0	0	130.57
H^+(aq)	0	0	0
锂(lithium)			
Li(s)	0	0	29.12
Li^+(aq)	−278.49	−293.30	13.39
Li_2O(s)	−597.94	−561.20	37.57
LiCl(s)	−408.61	−384.38	59.33
钠(sodium)			
Na(s)	0	0	51.21
Na^+(aq)	−240.12	−261.89	58.99
Na_2O(s)	−414.22	−375.47	75.06
NaOH(s)	−425.61	−379.53	64.45
NaCl(s)	−411.65	−384.15	72.13
钾(potassium)			
K(s)	0	0	64.18
K^+(aq)	−252.38	−283.26	102.51
KOH(s)	−424.76	−379.11	78.87
KCl(s)	−436.75	−409.15	82.59
铍(beryllium)			
Be(s)	0	0	9.50
BeO(s)	−609.61	−580.32	14.14

续表

化学式(状态)	$\Delta_f H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})	$\Delta_f G_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})	$S_m^\ominus$/(J · mol^{-1} · K^{-1})
镁(magnesium)			
$Mg(s)$	0	0	32.68
$Mg^{2+}(aq)$	−466.85	−454.80	−138.07
$MgO(s)$	−601.70	−569.44	27.91
$Mg(OH)_2(s)$	−924.54	−833.58	63.18
$MgCl_2(s)$	−641.32	−591.83	89.62
$MgCO_3(s)$	−1 095.79	−1 012.11	65.69
钙(calcium)			
$Ca(s)$	0	0	41.42
$Ca^{2+}(aq)$	−542.83	−553.54	−53.14
$CaO(s)$	−635.09	−604.04	39.75
$Ca(OH)_2(s)$	−986.09	−898.56	83.39
$CaSO_4(s)$	−1 434.11	−1 326.88	106.69
$CaCO_3$(方解石,s)	−1 206.92	−1 128.84	92.88
锶(strontium)			
$Sr(s)$	0	0	52.30
$Sr^{2+}(aq)$	−545.80	−559.44	−32.64
$SrCO_3(s)$	−1 220.05	−1 140.14	97.07
钡(barium)			
$Ba(s)$	0	0	62.76
$Ba^{2+}(aq)$	−537.64	−560.74	9.62
$BaCl_2(s)$	−858.56	−810.44	123.68
$BaSO_4(s)$	−1 469.42	−1 362.31	132.21
硼(boron)			
$B(s)$	0	0	5.86
$H_3BO_3(s)$	−1 094.33	−969.01	88.83
$BF_3(g)$	−1 137.00	−1 120.35	254.01
$BN(s)$	−254.39	−228.45	14.81
铝(aluminum)			
$Al(s)$	0	0	28.33
$Al(OH)_3$(无定形)	−1 276.12	—	—
Al_2O_3(s,刚玉)	−1 675.69	−1 582.39	50.92
碳(carbon)			
C(石墨)	0	0	5.74
C(金刚石)	1.897	2.900	2.377

续表

化学式(状态)	$\Delta_f H_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta_f G_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$S_m^\ominus$/(J·mol^{-1}·K^{-1})
CO(g)	−110.525	−137.15	197.56
CO_2(g)	−393.51	−394.36	213.64
硅(silicon)			
Si(s)	0	0	18.83
SiO_2(石英,s)	−910.94	−856.67	41.84
$SiCl_4$(g)	−657.01	−617.01	330.62
SiH_4(g)	34.31	56.90	202.84
SiC(s,β)	−65.27	−62.76	16.61
Si_3N_4(s,α)	−743.50	−642.66	101.25
锡(tin)			
Sn(s,白)	0	0	51.55
Sn(s,灰)	−2.09	0.126	44.14
SnO_2(s)	−580.74	−519.65	52.3
铅(lead)			
Pb(s)	0	0	64.81
PbO(s,红)	−218.99	−188.95	66.73
PbO(s,黄)	−215.33	−187.90	68.70
PbS(s)	−100.42	−98.74	91.21
氮(nitrogen)			
N_2(g)	0	0	191.50
NO(g)	90.25	86.57	210.65
NO_2(g)	33.18	51.30	39.95
NO_3^-(aq)	−207.36	−111.34	146.44
N_2O_4(g)	9.66	98.29	304.30
NH_4^+(aq)	−132.51	−79.37	113.39
NH_3(aq)	−80.29	−26.57	111.29
NH_3(g)	−46.11	−16.48	192.34
磷(phosphorus)			
P(s,白)	0	0	41.09
P(s,红)	−17.5	−12.13	22.80
P_4O_{10}(s)	−2 984.03	−2 697.84	228.86
PH_3(g)	5.44	13.39	210.12
PCl_3(g)	−287.02	−267.78	311.67
氧(oxygen)			
O_2(g)	0	0	205.03
O_3(g)	142.67	163.18	238.82

续表

化学式(状态)	$\Delta_f H_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta_f G_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$S_m^\ominus$/(J·mol^{-1}·K^{-1})
$H_2O(l)$	−285.83	−237.18	69.91
$H_2O(g)$	−241.82	−228.59	188.72
$OH^-(aq)$	−229.99	−157.29	−10.75
$H_2O_2(l)$	−187.78	−120.42	—
硫(sulfur)			
S(s,斜方)	0	0	31.80
S(s,单斜)	0.33	—	—
$SO_2(g)$	−297.04	−300.19	248.11
$SO_3(g)$	−395.72	−371.08	256.65
$H_2S(g)$	−20.63	−33.56	205.69
氟(fluorine)			
$F_2(g)$	0	0	202.67
HF(g)	−271.12	−273.22	173.67
$F^-(aq)$	−332.63	−278.82	−13.81
氯(chlorine)			
$Cl_2(g)$	0	0	222.96
HCl(g)	−92.31	−95.30	186.80
$Cl^-(aq)$	−167.16	−131.26	56.48
$ClO^-(aq)$	−107.11	−36.82	41.84
溴(bromine)			
$Br_2(l)$	0	0	152.23
$Br_2(g)$	30.91	3.14	245.35
HBr(g)	−36.40	−53.43	198.59
$Br^-(aq)$	−121.55	−103.97	82.42
碘(iodine)			
$I_2(s)$	0	0	116.14
$I_2(g)$	62.44	19.36	260.58
HI(g)	26.48	1.72	206.48
$I^-(aq)$	−55.19	−51.59	111.29
钪(scandium)			
Sc(s)	0	0	34.64
钛(titanium)			
Ti(s)	0	0	30.54
TiO_2(s,金红石)	−939.73	−884.50	49.92
钒(vanadium)			

续表

化学式(状态)	$\Delta_f H_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta_f G_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$S_m^\ominus$/(J·mol^{-1}·K^{-1})
V(s)	0	0	28.91
V_2O_5(s)	−1 550.59	−1 419.63	130.96
铬(chromium)			
Cr(s)	0	0	23.77
Cr_2O_3(s)	−1 139.72	−1 058.13	81.17
CrO_4^{2-}(aq)	−881.19	−727.85	50.21
$Cr_2O_7^{2-}$(aq)	−1 490.34	−1 301.22	261.92
锰(manganese)			
Mn(s,α)	0	0	32.01
Mn^{2+}(aq)	−220.75	−228.03	−73.64
MnO_2(s)	−520.03	−465.18	53.05
铁(iron)			
Fe(s)	0	0	27.28
Fe^{2+}(aq)	−89.12	−78.87	−137.65
Fe^{3+}(aq)	−48.53	−4.60	−315.89
$Fe(OH)_2$(s)	−569.02	−486.60	87.86
$Fe(OH)_3$(s)	−822.99	−696.64	106.69
FeS(s,α)	−95.06	−97.57	67.4
Fe_2O_3(s)	−824.25	−742.24	87.40
Fe_3O_4(s)	−1 118.38	−1 015.46	146.44
钴(cobalt)			
Co(s,α)	0	0	30.04
Co^{2+}(aq)	−58.16	−54.39	−112.97
镍(nickel)			
Ni(s)	0	0	29.87
Ni^{2+}(aq)	−53.97	−45.61	−128.87
铜(copper)			
Cu(s)	0	0	33.15
Cu^{2+}(aq)	64.77	65.52	−99.58
$Cu(OH)_2$(s)	−449.78	—	—
CuO(s)	−157.32	−129.70	48.63
$CuSO_4$(s)	−771.36	−661.91	108.78
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$(s)	−2 279.65	−1 880.06	300.41
银(silver)			

续表

化学式(状态)	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
Ag(s)	0	0	42.55
Ag^+(aq)	105.58	77.12	72.68
Ag_2O(s)	−31.05	−11.21	121.34
Ag_2S(s,α)	−32.59	−40.67	144.01
AgCl(s)	−127.07	−109.80	96.23
AgBr(s)	100.37	−96.90	107.11
AgI(s)	−61.84	−66.19	115.48
$Ag(NH_3)_2^+$(aq)	−111.89	−17.24	245.18
金(gold)			
Au(s)	0	0	47.40
$[Au(CN)_2]^-$(aq)	242.25	285.77	171.54
$[AuCl_4]^-$(aq)	−322.17	−235.22	266.94
锌(zinc)			
Zn(s)	0	0	41.63
Zn^{2+}(aq)	−153.89	−147.03	−112.13
ZnO(s)	−348.28	−318.32	43.64
镉(cadmium)			
Cd(s,γ)	0	0	51.76
Cd^{2+}(aq)	−75.90	−77.58	−73.22
CdS(s)	−161.92	−156.48	64.85
汞(mercury)			
Hg(l)	0	0	76.02
Hg(g)	61.32	31.85	174.85
HgO(s)	−90.83	−58.56	70.29
HgS(s)	−58.20	−50.6	82.40
Hg_2Cl_2(s)	−265.22	−210.78	192.46
CH_4(g)	−74.85	−50.6	186.27
C_2H_6(g)	−83.68	−31.80	229.12
(l)	48.99	124.35	173.26
C_2H_4(g)	52.30	68.24	219.20
C_2H_2(g)	226.73	209.20	200.83
CH_3OH(l)	−239.03	−166.82	127.24
C_2H_5OH(l)	−277.98	−174.18	161.04
C_6H_5COOH(s)	−385.05	−245.27	167.57
$C_{12}H_{22}O_{11}$(s)	−2 225.5	−1 544.6	360.2

数据摘自:参考文献 1(其中部分数据是作者补充的)

附录 2　一些有机物的标准燃烧热(298.15 K)

分子式(状态)和名称		$\frac{\Delta_c H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	分子式(状态)和名称		$\frac{\Delta_c H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$
CH_4	(g)甲烷	−890.3	CH_3OH	(l)甲醇	−726.6
C_2H_2	(g)乙炔	−1 299.6	C_2H_5OH	(l)乙醇	−1 366.7
C_2H_4	(g)乙烯	−1 411.0	$(CH_2OH)_2$	(l)乙二醇	−1 192.9
C_2H_6	(g)乙烷	−1 559.9	$C_3H_8O_3$	(l)甘油	−1 664.4
C_3H_6	(g)丙烯	−2 058.5	C_6H_5OH	(s)苯酚	−3 062.7
C_3H_8	(g)丙烷	−2 220.0	HCHO	(g)甲醛	−563.6
C_4H_{10}	(g)正-丁烷	−2 878.5	CH_3CHO	(g)乙醛	−1 192.4
C_4H_{10}	(g)异-丁烷	−2 871.6	CH_3COCH_3	(l)丙酮	−1 802.9
C_4H_8	(g)丁烯	−2 718.6	$CH_3COOC_2H_5$	(l)乙酸乙酯	−2 254.2
C_5H_{12}	(g)戊烷	−3 536.1	$(C_2H_5)_2O$	(l)乙醚	−2 730.9
正-C_nH_{2n+2} (g)	$n=5\sim20$	$-4.184(57.909+157.443n)$	HCOOH	(l)甲酸	−269.9
正-C_nH_{2n+2} (l)	$n=5\sim20$	$-4.184(57.430+156.263n)$	CH_3COOH	(l)乙酸	−871.5
正-C_nH_{2n+2} (s)	$n=5\sim20$	$-4.184(21.90+157.00n)$	$(COOH)_2$	(s)草酸	−246.0
C_6H_6	(l)苯	−3 267.7	C_6H_5COOH	(s)苯甲酸	−3 227.5
C_6H_{12}	(l)环己烷	−3 919.9	$C_{17}H_{35}COOH$	(s)硬脂酸	−11 274.6
C_7H_8	(l)甲苯	−3 909.9	$(COOCH_3)_2$	(l)草酸甲脂	−1 678.0
C_8H_{10}	(l)对二甲苯	−4 552.9	CCl_4	(l)四氯化碳	−156.1
$C_{10}H_8$	(s)萘	−5 153.9	$CHCl_3$	(l)三氯甲烷	−373.2
CH_3Cl	(g)氯甲烷	−689.1	$C_6H_5NH_2$	(l)苯胺	−3 397.0
C_6H_5Cl	(l)氯苯	−3 140.9	$C_6H_5NO_2$	(l)硝基苯	−3 097.8
CS_2	(l)二硫化碳	−1 075.3	$C_6H_{12}O_6$	(s)葡萄糖	−2 815.8
$(CN)_2$	(g)氰	−1 087.8	$C_{12}H_{22}O_{11}$	(s)蔗糖	−5 648.4
$CO(NH_2)_2$	(s)尿素	−632.0	$C_{10}H_{16}O$	(s)樟脑	−5 903.6

数据摘自:参考文献 1

附录 3 标准键能(298.15 K)

键型	$\frac{\Delta_b H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	键型	$\frac{\Delta_b H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	键型	$\frac{\Delta_b H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$	键型	$\frac{\Delta_b H_m^\ominus}{kJ \cdot mol^{-1}}$
H—H	435.9	C═O	748.9(酮)	Si—Cl	380.7	Ge—F	464.4
H—F	564.8	C—F	485.3	Si—Br	309.6	Ge—Cl	338.9
H—Cl	431.4	C—S	272.0	P—H	330.5	Ge—Ge	157.3
H—Br	366.1	C—Cl	338.9	P═O	510.4	As—H	292.9
H—I	298.7	C—Br	284.5	P—F	489.5	As—F	464.4
Be—Cl	456.1	C—I	217.6	P—P	214.6	As—Cl	292.9
B—H	331*	N—H	390.8	P—Cl	328.4	Se—H	276.1
B—C	372.4	N—N	163.2	P—Br	266.5	Se—O	423**
B—N	443.5	N═N	409	S—H	347.3	Se—F	284.5
B—O	535.6	N≡N	944.7	S—O	521.7**	Se—Cl	242.6
B—F	644.3	N—O	200.8	S—F	318.0	Se—Se	184.1
B—Cl	456.1	N═O	631.8	S—S	297.1	Br—O	200.8
C—H	413.0	O—H	462.8	S—Cl	255.2	Br—Br	192.9
C—C	345.6	O—O	196.6	Cl—O	251.0	Zr—Cl	485.3
C═C	610.0	O═O	498.3	Cl—Cl	242.1	Zr—O	765.7
C≡C	835.1	O—F	189.5	Cl—F	251*	Sn—Cl	318.0
C—N	304.6	F—F	154.8	Ti—Cl	427	I—I	150.9
C═N	615.0	Si—H	318.0	Ti—O	662**	I—O	241*
C≡N	889.5	Si—C	290*	Ti—N	464**	Hg—Cl	225.9
C—O	357.7	Si—O	432*	Ge—H	288.3	Hg—Hg	17.2**
C═O	736.4(醛)	Si—F	564.8	Ge—O	662**		
		Si—Si	176.6				

加“*”的数据摘自 Linus Pauling and Peter Pauling, Chemistry, Appendix V, 1975;加“**”的数据摘自 Handbook of Chemistry and Physics, 66th. ed.;其他数据均摘自 Lange's Handbook of Chemistry, 11th, ed.;后两者都按 1 cal=4.184 J 换算。加“**”的数据为气态双原子分子的解离能

附录 4 一些溶剂的 K_b 和 K_f

溶剂	t_b/℃	K_b/(℃·kg·mol^{-1})	t_f/℃	K_f/(℃·kg·mol^{-1})
水	100	0.52	0	1.86
乙酸	118	2.93	17	3.90
苯	80.15	2.53	5.5	5.10
环己烷	81	2.79	6.5	20.2
三氯甲烷	60.19	3.82		
樟脑	208	5.95	178	40.0
酚	181.2	3.6	4.1	7.3
氯仿	61.26	3.63	−63.5	4.68
硝基苯	210.9	5.24	5.67	8.1

数据摘自:W. L. Masterton 等编. 化学原理,第 4 版. 华彤文等译. SI 本,1977

附录 5　一些化学反应的活化能

反应	催化剂	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$
$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	无	183
	Au	105
	Pt	58
$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$	无	330(近似值)
	W	163
$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$	无	245
	Au	121
$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$	无	112
$2NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$	无	98.7
$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$	无	75.3
	过氧化氢酶	23
$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3$	无	251.0*
	Pt	62.76*
$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$	无	190
	I_2 蒸气	136
$C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + CO + CH_4$	无	224

加“*”的数据摘自:傅献彩,陈瑞华编.物理化学(下册).北京:人民教育出版社,1979 年修订本.367 页.其余数据摘自:J·G·斯塔克等著.化学数据手册.杨厚昌译.北京:石油工业出版社,1980

附录 6　弱酸弱碱的解离常数

1. 常见弱酸的解离常数(298.15 K)

弱酸	化学式	解离平衡	$K_a^\ominus$
草酸	$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$ $HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$	$(K_{a1}^\ominus)5.9\times10^{-2}$ $(K_{a2}^\ominus)6.4\times10^{-5}$
亚硫酸	H_2SO_3	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$ $HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$(K_{a1}^\ominus)1.3\times10^{-2}$ $(K_{a2}^\ominus)5.6\times10^{-2}$
磷酸	H_3PO_4	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$(K_{a1}^\ominus)7.5\times10^{-3}$ $(K_{a2}^\ominus)6.2\times10^{-2}$ $(K_{a3}^\ominus)1.0\times10^{-12}$
氢氟酸	HF	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	6.7×10^{-4}
亚硝酸	HNO_2	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	4.5×10^{-4}
蚁酸	HCOOH	$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	1.8×10^{-4}
醋酸	CH_3COOH	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	1.8×10^{-5}

续表

弱酸	化学式	解离平衡	$K_a^\ominus$
碳酸	H_2CO_3	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$(K_{a1}^\ominus)4.2\times10^{-7}$ $(K_{a2}^\ominus)4.8\times10^{-11}$
氢硫酸	H_2S	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$(K_{a1}^\ominus)1.1\times10^{-7}$ $(K_{a2}^\ominus)1.0\times10^{-14}$
氢氰酸	HCN	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	4.0×10^{-10}

2. 常见弱碱的解离常数(298.15 K)

弱碱	化学式	解离平衡	$K_b^\ominus$
甲胺	CH_3NH_2	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	4.2×10^{-4}
氨水	$NH_3 \cdot H_2O$	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.8×10^{-5}
联氨	N_2H_4	$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$	9.8×10^{-7}
苯胺	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	4.0×10^{-10}

数据摘自：王致勇编. 无机化学原理，附录六，北京：清华大学出版社，1984

附录 7　配位离子不稳定常数的负对数值

$(pK_{不稳}^\ominus = -\lg K_{不稳}^\ominus)$

(括号内的数字为配位体的数目，温度在室温附近，浓度单位为 $mol \cdot L^{-1}$)

中心体＼配体	CN^-	CNS^-	Cl^-	Br^-	I^-	NH_3	en*	Y*
Fe^{3+}	42(6)	3.36(2)	1.48(1)	−0.30(1)				24.23(1)
Fe^{2+}	35(6)		0.36(1)				9.70(3)	14.33(1)
Co^{3+}						35.2(6)	48.69(3)	36(1)
Co^{2+}		3.00(4)				5.11(6)	13.94(3)	16.31(1)
Ni^{2+}	31.3(4)	1.81(3)				8.74(6)	18.33(3)	18.56(1)
Ag^+	21.1(2)	7.57(2)	5.04(2)	7.33(2)	11.74(2)	7.05(2)	7.70(2)	7.32(1)
Cu^+	24.0(2)	5.18(2)	5.5(2)	5.89(2)	8.85(2)	10.86(2)	10.8(2)	
Cu^{2+}			0.1(1)	0.30(1)		13.32(4)	20.00(2)	18.7(1)
Zn^{2+}	16.7(4)	1.62(1)	0.61(2)			9.46(4)	10.83(2)	16.4(1)
Cd^{2+}	18.78(4)	3.6(4)	2.80(4)	3.7(4)	5.41(4)	7.12(4)	10.09(2)	16.4(1)
Hg^{2+}		21.23(4)	15.07(4)	21.00(4)	29.83(4)	9.46(4)	23.3(2)	21.80(1)
Sn^{2+}			2.24(2)	1.81(2)				22.1(1)
Pb^{2+}			2.44(2)	1.9(2)	4.47(4)			18.3(1)
Al^{3+}								16.11(1)
Na^+								1.66(1)
Ca^{2+}								11.0(1)
Mg^{2+}								8.64(1)

* en—1,2-乙二胺；Y—1,2-乙二胺-N,N,N',N'-四乙酸

数据摘自：参考文献 1

附录 8　溶度积常数 $K_{sp}^{\ominus}$(298.15 K)

阳离子＼阴离子	OH^-	S^{2-}	Cl^-	Br^-	I^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	PO_4^{3-}	CrO_4^{2-}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
Cr^{3+}	6.7×10^{-31}（灰绿）	完全水解	—	—	—	—	完全水解		2.4×10^{-23}（绿）	—	—
Mn^{2+}	1.9×10^{-13}（白）	2.5×10^{-10}（无定形）	—	—	—	—	1.8×10^{-11}（白）	1.1×10^{-15}（白）	—	—	8.0×10^{-13}（白）
Fe^{3+}	4×10^{-38}（棕）	1×10^{-88}（黑）	—	—	—	—	部分水解		1.3×10^{-22}（浅黄）	—	3.3×10^{-41}（蓝）
Fe^{2+}	8.0×10^{-16}（白）	6.3×10^{-18}（黑）	—	—	—	—	2.11×10^{-11}（白）	3.2×10^{-7}（白）	—	—	—
Co^{2+}	1.6×10^{-15}（粉红）	4.0×10^{-21}（α,黑）	—	—	—	—	1.4×10^{-12}（粉红）		2×10^{-35}（紫）	—	1.8×10^{-15}（绿）
Ni^{2+}	2.0×10^{-15}（浅绿）	3.2×10^{-19}（α,黑）	—	—	—	—	6.6×10^{-9}（浅绿）	4×10^{-10}	5×10^{-31}（浅绿）	—	1.3×10^{-15}（浅绿）
Ag^{+}	2.0×10^{-8}（Ag_2O,棕）	6.3×10^{-50}（黑）	1.8×10^{-10}（白）	5.0×10^{-13}（浅黄）	8.3×10^{-17}（黄）	1.4×10^{-5}（白）	8.1×10^{-12}（白）	3.4×10^{-11}（白）	1.4×10^{-16}（黄）	1.1×10^{-12}（砖红）	1.6×10^{-41}（白）
Cu^{+}	1.0×10^{-14}（Cu_2O,红）	2.5×10^{-48}（黑）	1.2×10^{-6}（白）	5.3×10^{-9}（白）	1.1×10^{-12}（白）	—	—	—	—	—	—
Cu^{2+}	2.2×10^{-20}（浅蓝）	6.3×10^{-37}（黑）	—	—	—	—	1.4×10^{-10}（绿蓝）	2.3×10^{-8}	1.3×10^{-37}（浅蓝）	3.6×10^{-6}	1.3×10^{-16}（红棕）

续表

阴离子 阳离子	OH^-	S^{2-}	Cl^-	Br^-	I^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$C_2O_4^{2-}$	PO_4^{3-}	CrO_4^{2-}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
Zn^{2+}	1.2×10^{-17} (白)	1.6×10^{-24} (α,白)	—	—	—	—	1.4×10^{-11} (白)	2.7×10^{-8} (白)	—	—	4.0×10^{-16} (白)
Cd^{2+}	2.5×10^{-14} (白)	8.0×10^{-27} (黄)	—	—	—	—	5.2×10^{-12} (白)	9.1×10^{-8} (白)	2.5×10^{-33} (白)	—	3.2×10^{-17} (白)
Hg^{2+}	3×10^{-26} (HgO,红)	1.6×10^{-52} (黑)	—	—	—	—	部分水解	—	—	—	—
Hg_2^{2-}	2.0×10^{-24} (Hg_2O,黑)	1.0×10^{-47} (黑)	1.0×10^{-8} (白)	5.6×10^{-23}	4.5×10^{-29} (绿)	7.4×10^{-7} (白)	8.9×10^{-17} (浅黄)	2.0×10^{-13}	4.0×10^{-13} (Hg_2HPO_4 白)	2.0×10^{-9} (棕红)	8.5×10^{-21} (灰白)
Pb^{2+}	1.2×10^{-15} (白)	8.0×10^{-28} (棕黑)	1.6×10^{-5} (白)	4.0×10^{-5} (白)	7.1×10^{-9} (黄)	1.6×10^{-8} (白)	7.4×10^{-14} (白)	4.8×10^{-10} (白)	8.0×10^{-43} (白)	2.8×10^{-13} (黄)	3.5×10^{-15} (白)
Mg^{2+}	1.8×10^{-11} (白)	—	—	—	—	—	3.5×10^{-8} (白)	—	$10^{-23}\sim10^{-27}$ (白)	—	—
Ca^{2+}	5.5×10^{-6} (白)	—	—	—	—	9.1×10^{-6} (白)	2.8×10^{-9} (白)	4×10^{-9} (白)	2.0×10^{-29} (白)	7.1×10^{-4} (黄)	—
Ba^{2+}	—	—	—	—	—	1.1×10^{-10} (白)	5.1×10^{-9} (白)	1.6×10^{-7} (白)	3.4×10^{-23} (白)	1.2×10^{-10} (黄)	—
Al^{3+}	1.3×10^{-33}	2×10^{-7}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn^{2+}	1.4×10^{-28}	1.0×10^{-25}	—	—	—	—	—	—	—	—	—

数据摘自:参考文献 1

附录 9　标准电极电势(298.15 K)

电对	电对平衡式 氧化态$+ze^- \rightleftharpoons$还原态	$\varphi^{\ominus}$/V
Li^+/Li	$Li^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Li(s)$	−3.045
K^+/K	$K^+(aq)+e^- \rightleftharpoons K(s)$	−2.931
Ba^{2+}/Ba	$Ba^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	−2.912
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	−2.868
Na^+/Na	$Na^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Na(s)$	−2.71
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	−2.372
Al^{3+}/Al	$Al^{3+}(aq)+3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	−1.662
Ti^{2+}/Ti	$Ti^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Ti(s)$	−1.630
Mn^{2+}/Mn	$Mn^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	−1.185
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	−0.761 8
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+}(aq)+3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	−0.744
$Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3(s)+e^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2(s)+OH^-(aq)$	−0.56
S/S^{2-}	$S(s)+2e^- \rightleftharpoons S^{2-}(aq)$	−0.476 3
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	−0.403
$PbSO_4/Pb$	$PbSO_4(s)+2e^- \rightleftharpoons Pb(s)+SO_4^{2-}(aq)$	−0.358 8
Co^{2+}/Co	$Co^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	−0.28
H_3PO_4/H_3PO_3	$H_3PO_4(aq)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons H_3PO_3(aq)+H_2O(l)$	−0.276
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	−0.257
AgI/Ag	$AgI(s)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+I^-(aq)$	−0.152 2
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	−0.137 5
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	−0.126 2
H^+/H_2	$2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0
$AgBr/Ag$	$AgBr(s)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+Br^-(aq)$	0.071
$S/H_2S(g)$	$S(s)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$	0.142
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	0.151
Cu^{2+}/Cu^+	$Cu^{2+}(aq)+e^- \rightleftharpoons Cu^+(aq)$	0.153
$AgCl/Ag$	$AgCl(s)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+Cl^-(aq)$	0.222
Hg_2Cl_2/Hg	$Hg_2Cl_2(s)+2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)+2Cl^-(aq)$	0.268
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+}(aq)+2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0.341 9
$[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}(aq)+e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$	0.36
O_2/OH^-	$O_2(g)+2H_2O(l)+4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	0.401
Cu^+/Cu	$Cu^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	0.521
I_2/I^-	$I_2(s)+2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	0.535 5

续表

电对	电对平衡式 氧化态$+ze^- \rightleftharpoons$还原态	$\varphi^\ominus$/V
MnO_4^-/MnO_4^{2-}	$MnO_4^-(aq)+e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}(aq)$	0.558
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^-(aq)+2H_2O(l)+3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s)+4OH^-(aq)$	0.595
BrO_3^-/Br^-	$BrO_3^-(aq)+3H_2O(l)+6e^- \rightleftharpoons Br^-(aq)+6OH^-(aq)$	0.61
O_2/H_2O_2	$O_2(g)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	0.695
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+}(aq)+e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	0.771
Ag^+/Ag	$Ag^+(aq)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	0.799 6
ClO^-/Cl^-	$ClO^-(aq)+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq)+2OH^-(aq)$	0.841
NO_3^-/NO	$NO_3^-(aq)+4H^+(aq)+3e^- \rightleftharpoons NO(g)+2H_2O(l)$	0.957
Br_2/Br^-	$Br_2(l)+2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	1.066
IO_3^-/I_2	$2IO_3^-(aq)+12H^+(aq)+10e^- \rightleftharpoons I_2(s)+6H_2O(l)$	1.20
MnO_2/Mn^{2+}	$MnO_2(s)+4H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)+2H_2O(l)$	1.224
O_2/H_2O	$O_2(g)+4H^+(aq)+4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	1.229
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-}(aq)+14H^+(aq)+6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq)+7H_2O(l)$	1.232
O_3/OH^-	$O_3(g)+H_2O(l)+2e^- \rightleftharpoons O_2(g)+2OH^-(aq)$	1.24
Cl_2/Cl^-	$Cl_2(g)+2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	1.358
PbO_2/Pb^{2+}	$PbO_2(s)+4H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq)+2H_2O(l)$	1.455
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^-(aq)+8H^+(aq)+5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O(l)$	1.507
$HBrO/Br_2$	$2HBrO(aq)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons Br_2(l)+2H_2O(l)$	1.596
$HClO/Cl_2$	$2HClO(aq)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons Cl_2(g)+2H_2O(l)$	1.611
H_2O_2/H_2O	$H_2O_2(aq)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	1.776
$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	$S_2O_8^{2-}(aq)+2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}(aq)$	2.010
O_3/H_2O	$O_3(g)+2H^+(aq)+2e^- \rightleftharpoons O_2(g)+H_2O(l)$	2.076
F_2/F^-	$F_2(g)+2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	2.866

数据摘自：参考文献 1(其中有个别数据是作者补充的)

参考文献

[1] 沈光球,陶家洵,徐功骅.现代化学基础.北京:清华大学出版社,1999.

[2] 朱裕贞,顾达,黑恩成.现代基础化学(上、下册).北京:化学工业出版社,1998.

[3] 朱传征,高剑南.现代化学基础.上海:华东师范大学出版社,1998.

[4] 傅献彩.大学化学(上、下册).北京:高等教育出版社.1999.

[5] 周公度.结构和物性.北京:高等教育出版社,2000.

[6] 华彤文,杨骏英,陈景祖等.普通化学原理.北京:北京大学出版社,1993.

[7] 唐有祺,王夔.化学与社会.北京:高等教育出版社,1997.

[8] 王明华,周永秋,王彦广等.化学与现代文明.杭州:浙江大学出版社,1998.

[9] 杨宏秀,傅希贤,宋秀宽.大学化学.天津:天津大学出版社,2001.

[10] 何培之,王世驹,李续娥.普通化学.北京:科学出版社,2001.

[11] 申泮文主编.近代化学导论.北京:高等教育出版社,2002.

[12] 高松,陈志达,黎乐民.分子对称性群.北京:北京大学出版社,1996.

[13] 浙江大学化学教研组.普通化学.北京:高等教育出版社,1996.

[14] 曾政权,甘孟瑜,刘泳秋等.大学化学.重庆:重庆大学出版社,2001.

[15] 孔荣贵等.化学原理和应用(1分册).北京:高等教育出版社,1998.

[16] 丁廷桢.化学原理和应用(3分册).北京:高等教育出版社.1998.

[17] 施宪法.化学原理和应用(4分册).北京:高等教育出版社,1999.

[18] 曲保中,朱炳林,周伟红.新大学化学.北京:科学出版社,2007.

[19] 蔡哲雄.工程化学基础.西安:西安交大出版社,1999.

[20] 齐立权.化学与生活.沈阳:辽宁大学出版社,1998.

[21] 大连理工大学普通化学教研室.大学普通化学.大连:大连理工大学出版社,1999.

[22] 华南理工大学无机化学教研室.大学化学教程.北京:化学工业出版

社,1999.

[23] 陈林根.工程化学基础.北京:高等教育出版社,1999.

[24] 同济大学普通化学及无机化学教研室.普通化学.上海:同济大学出版社,2004.

[25] 天津大学分析化学教研室.实用分析化学.天津:天津大学出版社,1995.

[26] 杨学栋.大学物理学.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1999.

[27] 胡英.物理化学(中册).第4版.北京:高等教育出版社,1999.

[28] 胡忠鲠.现代化学基础.北京:高等教育出版社,2005.

[29] William L Masterton and Cecile N Hurley. Chemistry Principles & Reactions. 5th ed. 1997.

[30] Oxtoby, Nachtrieb and Gillis. Mondem Chemistry Principles. 4th ed. 1999.

[31] 张季爽,申成.基础物理化学.北京:科学出版社,2001.

[32] 周志华.生活·社会·化学.南京:南京大学出版社,2000.

[33] 黄元森,张德钧.化学奥秘.南京:江苏科技出版社,1999.

[34] 严东生,冯端.材料新星.长沙:湖南科技出版社,1998.

[35] 姜淦萍.平常中包含了深奥——生活化学的故事.上海:上海科普出版社,1996.

[36] 宋心琦.化学的明天.南宁:广西教育出版社,1999.

[37] 姜淦萍.纷乱中探出了规律——元素化学的故事.上海:上海科学普及出版社,1996.

[38] 董爽.变换多彩——奇妙的化学世界.天津:天津科技翻译出版公司,1997.

[39] 上海大学《工程化学》编写组.工程化学.上海:上海大学出版社,1999.

[40]《普通化学》编写组.普通化学.第2版.西安:西北工业大学出版社,1998.

[41] Ronald Breslow 著.化学的今天和明天.华彤文等译.北京:科学出版社,1998.

[42] 邢其毅,徐瑞秋,周政.基础有机化学(上、下册).第2版.北京:高等教育出版社,1993.

[43] 徐春祥.基础化学.北京:高等教育出版社,2003.

[44] 大学化学编辑委员会.今日化学.北京:北京大学出版社,1995.

[45] 李桂芝,王慎敏.生物无机化学导论.哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,1997.

[46] Lippard S J,Berg J M 著.生物无机化学原理.席振峰,姚光庆,项斯芬,任宏伟译.北京:北京大学出版社,2000.

[47] 武汉大学,吉林大学.无机化学.第3版.北京:高等教育出版社,1997.

[48] 金安定,刘淑薇,吴勇.高等无机化学简明教程.南京:南京师范大学出版社,1999.

[49] 王夔.生命科学中的微量元素.第2版.北京:中国计量出版社,1996.

[50] 苗健,高琦,许思来.微量元素与相关疾病.郑州,河南医科大学出版社,1997.

[51] 王希成.生物化学.北京:清华大学出版社,2001.

[52] 王镜岩.生物化学(上、下册).第3版.北京:高等教育出版社,2002.

[53] 陈阅增.普通生物学.北京:高等教育出版社,1997.

[54] 仲崇立.绿色化学导论.北京:化学工业出版社,2000.

[55] 张国泰.环境保护概论.北京.中国轻工业出版社,1999.

[56] 蒋展鹏.环境工程学.北京:高等教育出版社,1992.

[57] 古练权,马林.生物有机化学.北京:高等教育出版社,1998.

[58] 刘旦初.化学与人类.上海:复旦大学出版社,1998.

[59] 庞志成,王越.燃料电池的进展及应用前景.化工进展,2000,19(3):33～36.

[60] 吴毓林,陈耀全.化学迈向辉煌的新世纪.化学通报,1999,62(1):3～9.

[61] 梁文平,唐晋.当代化学的一个重要前沿——绿色化学.化学进展,2000,12(2):228～230.

[62] 闵恩泽,傅军.绿色化学进展.化学通报,1999,62(1):10～15.

[63] 朱清时.绿色化学的进展.大学化学,1997,12(6):7～11.

[64] 郭炳昆,李新海,杨松青.化学电源——电池原理及制造技术.长沙:中南工业大学出版社,2000.

[65] 周嘉华,倪莉.造化之功:再显辉煌的化学.广州:广州人民出版社,2000.

[66] 中国科学院化学学部,国家自然科学基金委化学科学部.展望21世纪的化学.北京:化学工业出版社,2000.

[67] 鲁崇贤,赵长惠.分子点群及其应用.北京:高等教育出版社,1995.

[68] 王彦广,林峰.化学与人类文明.杭州:浙江大学出版社,2001.

[69] 刘旦初.化学与人类.第2版.上海:复旦大学出版社,2000.

[70] 王零森.特种陶瓷.长沙:中南工业大学出版社,1994.

[71] 张留成.高分子材料导论.北京:化学工业出版社,1993.

[72] 肖超渤,胡运华.高分子化学.武汉:武汉大学出版社,1998.

[73] 赵文元，王亦军. 功能高分子材料化学. 北京：化学工业出版社，1996.

[74] 洪啸吟，冯汉保. 涂料化学. 北京：科学出版社，1997.

[75] 俞巧红. 绿色化学——一种新的化学理念. 中学化学教学参考，2000，(8)：8～9.

[76] 洪广言. 无机固体化学. 北京：科学出版社，2002.

[77] 王正武，李干佑，张笑一等. 表面活性剂降解研究进展. 日用化学工业，2001，31(5)：32～36.

[78] 乔松楼，乐俊淮，苏雨生. 新材料技术——科学进步的基石. 北京：中国科学技术出版社，1994.

[79] 强亮生，郝素娥，唐冬雁等. 普通化学国内外教材对比研究. 中国大学教学. 2000，129(5)：29～31.

[80] 强亮生，徐崇泉，郝素娥等. 大学化学课程建设的实践与效果. 中国大学教学. 2005，180(8)：15～16.



工科大学化学

（第二版）


ISBN 978-7-04-026281-0
9 787040 262810 >
定价 27.80 元